# Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Alkylidenbasen.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

**Arthur Rinck**
Apotheker aus Wenigenlupnitz.

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Mai 1905.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Erlangen.
K. b. Hof- und Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1905.

168

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.
Dekan: Herr Prof. Dr. Nöther.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

# Theoretischer Teil.

Von den Organometallen, die bereits seit langer Zeit bei chemischen Synthesen vielfache Verwendung gefunden haben, sind in den letzten Jahren besonders die organischen Magnesiumverbindungen vom Typus

RMgHal

zu umfassender Anwendung und Bedeutung gelangt. Hatte man auch schon früher versucht, die Zinkalkyle durch die Magnesiumalkyle zu ersetzen[1]), so scheiterten die in dieser Richtung angestellten Versuche stets an der Ätherunlöslichkeit der sekundären Magnesiumverbindungen. Erst Ph. Barbier[2]) fand bei der Synthese des Dimethylheptenols aus Methylheptenon, daß man die Herstellung des freien Magnesiummethyls umgehen, und an dessen Stelle in gleicher Weise und mit demselben Effekt Jodmethyl auf die ätherische Lösung des Methylheptenons bei Gegenwart von Magnesium einwirken lassen könne. So wurde zwar von Barbier der Grund zu dieser neuen wichtigen Synthese gelegt, doch gebührt Grignard das Verdienst ihre spezielle Wirkungsweise und allgemeine Anwendbarkeit näher erforscht zu haben. Er beschäftigte sich zunächst mit der Einwirkung des Magnesiums auf Halogenalkyle in ätherischer Lösung und erkannte, daß sich hierbei „primäre" Einwir-

1) H. Fleck, Ann. d. Chemie 276, 134.
2) Compt. rend. 128, 110 (1890).

kungsprodukte von der allgemeinen Formel RMgHal bilden[1]). Zugleich fand er, daß diese Verbindungen sehr leicht mit Körpern, die die Gruppe C = O enthalten, wie Ketone, Aldehyde, Säuren in Reaktion treten.

Seit dieser Zeit bezeichnet man die Reaktion zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium kurzweg als die „Grignardsche Reaktion".

Da die organischen Magnesiumverbindungen beim Isolieren stets Äther enthielten, wie bereits Grignard in seiner Abhandlung[2]) und auch E. E. Blaise[3]) hervorhoben, und die Äthermenge im molekularen Verhältnis zur Magnesiumverbindung stand, nahm Baeyer[4]) an, daß der Äther in ihnen nicht nur als Solvens diene, sondern eine chemische Rolle spiele. Er fasste dementsprechend die genannten Produkte als Oxoniumverbindungen auf und erklärte die Bildung nach folgender Gleichung:

$$Mg + RHal + \begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\!>\!O = \begin{matrix} R' \\ R' \end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix} Hal \\ MgR \end{matrix}$$

Diese Annahme konnte jedoch nicht richtig sein, denn W. Tschelinzeff[5]) zeigte zwei Jahre später, daß die Bildung obengenannter Verbindungen auch in anderen Solventien, wie Benzol, bei einer Spur von Äther vor sich gehe. Auf Grund dieser Beobachtung schrieb er dem Äther die Rolle eines Katalysators zu.

Aber auch mit dieser Annahme stand die von Malm-

---

1) Compt. rend. 130, 1322; 132, 336, 558, 560.

2) Thèses sur les combinaisons organomagnesiennes mixtes et leur applications à des synthèses (L. Univ. de Lyon) 1901.

3) E. E. Blaise, Compt. rend. 132, 839 (1901).

4) Baeyer u. Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1201 (1902).

5) W. Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3534 (1904).

gren[1]) beobachtete Bildung der magnesiumorganischen Verbindungen auch bei Abwesenheit von Äther bei hoher Temperatur in Widerspruch.

Tschelinzeff[2]) gibt daher der Grignardschen Reaktion wohl ganz richtig folgende Deutung: „Die Umsetzung zwischen organischen Haloidverbindungen und Magnesium zu gemischten Organomagnesiumverbindungen verläuft ohne Einwirkung fremder Substanzen bloß bei sehr hoher Temperatur, dagegen kann sie in Gegenwart von Diäthyläther auch bei gewöhnlicher Temperatur erzielt werden." Die Reaktion läßt sich genauer folgendermaßen zum Ausdruck bringen:

$$\text{I. } RHal + R_2O = R_2O{<}^{R}_{Hal}$$

$$\text{II. } R_2O{<}^{R}_{Hal} + Mg = RMgHal + R_2O$$

Wie bereits oben erwähnt, stellte schon Grignard fest, daß die ätherischen Lösungen dieser Organomagnesiumverbindungen sehr gut auf Aldehyde, Ketone, Säureester u. s. w. reagieren, indem sie mit diesen Körpern zunächst Anlagerungsprodukte bilden, in denen das Radikal an das doppeltgebundene C-Atom und der einwertige Rest MgHal an das benachbarte Sauerstoffatom unter Aufhebung der Doppelbindung herantritt, z. B.[3]):

$$C_6H_5 \cdot C{<}^{H}_{O} + CH_3MgJ = C_6H_5 \cdot C{<}^{H}_{CH_3}{}^{OMgJ}$$

Diese Verbindungen sind sehr unbeständig. Durch Wasser werden sie leicht gespalten, indem unter Abspaltung des Restes MgHal an dessen Stelle ein H-Atom tritt, während die OH-Gruppe mit dem abgespaltenen einwertigen

1) Malmgren, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2608 (1903).

2) W. Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2081 (1904).

3) Grignard, Ann. de L. Univ. de Lyon. 1901, 1. C. Bl. 1901, II, 623.

Magnesiumhalogenrest ein basisches Magnesiumhalogenid bildet. In unserem Beispiel würde die Zersetzung nach folgender Gleichung erfolgen:

$$C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}H\\OMgJ\\CH_3\end{matrix} + HOH = C_6H_5 \cdot C\begin{matrix}H\\OH\\CH_3\end{matrix} + Mg\begin{matrix}OH\\J\end{matrix}$$

Das Wesen der Grignardschen Reaktion besteht somit kurz darin, daß man mit ihrer Hilfe imstande ist an eine ungesättigte Gruppe, z. B. C = O, einen Kohlenwasserstoff, z. B. $CH_3H$, anzulagern, wobei das Radikal an das C-Atom, das H-Atom an das benachbarte Element tritt:

$$>C:O + CH_3H = >C\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}$$

Man gelangt auf diese Weise von Aldehyden zu sekundären Alkoholen[1]), von Ketonen zu tertiären Alkoholen[2]), von Estern einbasischer Säuren [mit Ausnahme der Ameisensäureester[3]), die sekundäre Alkohole liefern] ebenfalls zu tertiären Alkoholen[4]). In gleicher Weise entstehen aus den Estern zweibasischer Säuren ditertiäre Glykole[5]) u. s. w.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. M. Busch untersuchte ich nun die „Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Alkylidenbasen“ und hoffte durch Addition an die Gruppe

$$— HC = N —$$

---

1) Grignard, Ann. de L. Univers. de Lyon 1901, 1; C. B. 1901; II, 623.

2) Grignard, ebenda.

3) Grignard, Compt. rend. 132, 336; C. B. 1901; I, 612.

4) Grignard, Ann. des L. Univers. de Lyon 1901, 1; C. B. 1901; II, 623.

5) A. Valeur, Compt. rend. 132, 833; 136, 694; Bull. Soc. Chim. 29, 683; W. Dilthey u. E. Last, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2639 (1904).

von diesen leicht zugänglichen, sogen. Schiffschen Basen zu einer neuen Klasse von sekundären Aminen zu gelangen.

In der Tat waren diese Versuche von positivem Resultat gekrönt. Ich ging von der einfachsten Schiffschen Base, dem „Benzylidenanilin“ aus und ließ zunächst Methylmagnesiumjodid in absolut trockener ätherischer Lösung darauf einwirken. Es entstand ein Additionsprodukt, welches durch Wasser zu „Methylbenzylanilin“ gespalten wurde, das das Alkyl am Methankohlenstoff des Benzyls trägt. Die Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$\text{I.}\quad C_6H_5\cdot CH=N\cdot C_6H_5 + Mg\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}$$

$$= \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-N\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\MgJ\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-N\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\MgJ\end{matrix} + HOH$$

$$= \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-N\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix} + Mg\begin{matrix}J\\OH\end{matrix}$$

Diese Reaktion ist nun vielseitiger Anwendung fähig:

1. Man kann an Stelle von Methyl jedes beliebige Alkyl oder Aryl mit nur wenigen Ausnahmen an die Benzylidenverbindung anlagern, wie z. B.: Äthyl, Propyl, Isoamyl, Phenyl, Benzyl, $\alpha$-Naphtyl und gelangt auf diese Weise zu:

Äthylbenzylanilin: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH-NH\cdot C_6H_5$

Propylbenzylanilin: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!CH-NH\cdot C_6H_5$

Isoamylbenzylanilin: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\!>\!CH-NH\cdot C_6H_5$

Diphenylanilidomethan: $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!CH-NH\cdot C_6H_5$

$\alpha$-$\beta$-Diphenylanilidoäthan: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH - NH \cdot C_6H_5$

Phenyl-$\alpha$-Naphtylanilidomethan: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!\!>\!CH - NH \cdot C_6H_5$

Bei der Herstellung dieser Basen hat sich gezeigt, daß die Reaktion äußerst glatt verläuft und sehr gute Ausbeuten liefert. Besonders die niederen Alphyle und alle Aryle reagieren fast quantitativ. Je größer jedoch das Alphyl wird, um so weniger leicht tritt es nach obiger Gleichung in Reaktion. Es beruht dies darauf, daß, wie schon Tissier und Grignard[1]), gleich anderen Forschern[2]) feststellten, die höheren Homologen die Neigung zeigen im Sinne der Wurtzschen Synthese mit Magnesium in Reaktion zu treten und höhere Kohlenwasserstoffe zu bilden:

$$2\,C_nH_{2n+1} \cdot Hal + Mg = MgHal_2 + C_nH_{2n+1} \cdot C_nH_{2n+1}$$

Ausschließlich reagieren nach dieser Art die tertiären Alphyle, sodaß es überhaupt nicht gelang, z. B. tertiäres Butyl- sowie Amylmagnesiumjodid an das Benzylidenanilin anzulagern.

2. Man kann in dem Benzylidenanilin das Anilin durch Homologe desselben ersetzen und gelangt auf diese Weise wiederum zu neuen Reihen sekundärer Basen. Es scheint hierbei gleichgültig zu sein, welche „Stellung“ ein Substituent im Benzolkern einnimmt, stets verläuft die Reaktion gleich gut und liefert im Durchschnitt Ausbeuten von 70 bis 80 % der Theorie an Rohprodukt und ca. 50 % an reiner fraktionierter Base. Zur Verwendung gelangten Benzyliden-o-Toluidin und Benzyliden-p-Toluidin. Sie

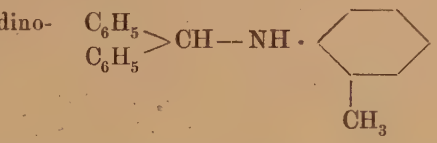
---

1) Tissier u. Grignard, Compt. rend. 132, 835 (1901), Grignard, Ann. de. Chim. et de. Phys. 24, 438 (1901).

2) J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3083 (1903), L. Bouveault, Compt. rend. 138, 1108 (1904).

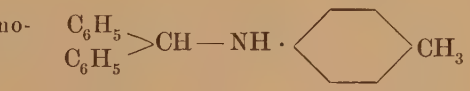
wurden mit Phenylmagnesiumbromid in Reaktion gebracht, und wir erhielten das

Diphenyl-o-Toluidino-methan:



und das

Diphenyl-p-Toluidino-methan:



3. Ebenso kann man den dritten Komponenten, den Aldehyd, durch seine Homologen ersetzen; als Beispiel sei das

$\alpha$-Isopropylphenyl-$\alpha$-Anilidoäthan:

erwähnt, das aus Isopropylbenzaldehyd (Kuminol), Anilin und Behandeln des so erhaltenen Kuminalanilins mit Methylmagnesiumjodid gewonnen wurde. Diese Base kristallisiert zum Unterschied von den übrigen bis jetzt erwähnten methylierten Basen, die gelbe Öle darstellen, in prächtigen, bis zentimeterlangen, farblosen, glänzenden Prismen.

Gehen wir noch einen Schritt weiter und untersuchen die Einwirkung der organischen Magnesiumverbindungen auf im Kern durch andere Gruppen als Kohlenwasserstoffreste substituierte Benzylaniline, so finden wir, daß die „Natur" des Substituenten von großem Einfluß auf die Reaktion ist.

Ist der Substituent selbst befähigt mit der organischen Magnesiumverbindung zu reagieren, wie z. B. die Nitrogruppe[1]), so verläuft die Reaktion nicht mehr glatt. Wir versuchten aus o-Nitrobenzylchlorid und Magnesium das o-Nitrobenzylmagnesiumchlorid herzustellen; das Resultat war negativ.

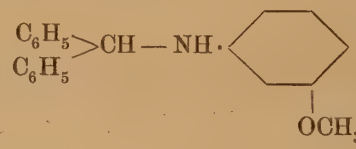
1) B. Otto, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) 13; II, 220 (1904).

Es tritt zwar zunächst eine geringe Reaktion ein, wie aus der Trübung der ätherischen Lösung zu bemerken ist, bald jedoch bedeckt sich das Magnesium mit einer gelben, schmierigen Masse und jede weitere Einwirkung hört auf; die zuerst gebildete organische Magnesiumverbindung reagiert sofort mit der Nitrogruppe. Selbst durch Einleiten der Reaktion mit Jodmetyl war es nicht möglich die gewünschte Magnesiumverbindung zu erhalten. Aus demselben Grund verlief die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf m-Nitrobenzylidenanilin resultatlos.

Ohne Einfluß auf die Reaktion ist dagegen die „alkylierte OH-Gruppe“ [1]). Durch Festlegen des reaktionsfähigen Wasserstoffatoms zeigen die Körper dasselbe Verhalten wie die reinen alkylsubstituierten Verbindungen.

Sehr leicht lassen sichaus dem Benzyliden o- und p-Anisidin und Phenylmagnesiumbromid das

Diphenyl-o-Anisidinomethan:



und das

Diphenyl-p-Anisidinomethan:

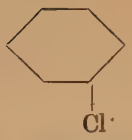
herstellen.

In gleicher Weise ist Halogen [2]) im Kerne ohne Einfluß auf die Grignardsche Reaktion. Wir erhielten aus Benzyliden-m-Chloranilin und Phenylmagnesiumbromid das

---

1) Klages u. Eppelsheim, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3584 (1903).

2) Störmer u. Simon, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4163 (1904) (Einwirkung von $CH_3MgJ$ auf p-Brombenzophenon).

Diphenyl-
m-Chloranilidomethan: $C_6H_5$ $C_6G_5$ >CH—NH·  Cl·

Die drei zuletzt genannten Körper zeigen infolge ihres Substituenten im Kern ebenfalls großes Kristallisationsvermögen.

Im allgemeinen zeigen die „Basen“ folgende übereinstimmende Eigenschaften:

Die alphylierten Basen sind schwachgelb gefärbte Öle, die arylierten feste, gut kristallisierende Körper. Mit zunehmendem Molekulargewicht steigt ihr Siedepunkt. Besonders gut kristallisierten die kernsubstituierten Basen.

Sie sind alle im Vakuum unzersetzt destillierbar; die höheren Basen müssen hierbei vor Luftzutritt geschützt werden (Kapillarrohr muß vermieden werden), da sie sonst Zersetzung erleiden.

Ihre Basizität ist verhältnismäßig gering und nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab; vor allem sind die arylierten Benzylaniline infolge des negativen Charakters der Arylgruppe nur noch sehr schwach basisch.

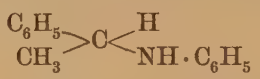
Von Salzen sind besonders leicht die „Chlorhydrate“ darstellbar. Während sich die Chlorhydrate der aphylierten Benzylaniline in Alkohol und angesäuertem Wasser leicht lösen, sind diejenigen der arylierten Basen in diesen Solventien schwer löslich, das $\alpha$-Naphtylbenzylanilinchlorhydrat sogar fast unlöslich. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt ihre Löslichkeit ab. Von gewöhnlichem Wasser werden sie teilweise dissoziiert. In konzentrierter Salzsäure sind sie unlöslich.

Von „Nitraten“ sind nur diejenigen der alphylierten Basen aus wässeriger Lösung zu erhalten. Sie sind in angesäuertem Wasser schwer löslich. Diese Eigenschaft kann

zur Isolierung der niederen Basen mit Vorteil verwendet werden. Von gewöhnlichem Wasser werden die Nitrate der höheren Basen noch stärker dissoziiert als die Chlorhydrate. Die arylierten Basen bilden in wässeriger Lösung überhaupt keine Nitrate mehr; sie lösen sich zwar in der Wärme in verdünnter Salpetersäure auf, beim Erkalten dissoziieren sie jedoch wieder vollständig und scheiden die freie Base kristallinisch ab.

Die neutralen „Sulfate" sind noch unbeständiger. Auch hier bilden nur die alphylierten Basen Salze, die arylierten jedoch nicht. Mit steigendem Molekulargewicht nimmt bei den Nitraten und Sulfaten die Tendenz der Salzbildung ab.

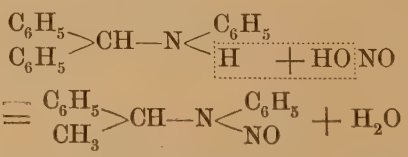
Von besonderem Interesse sind viele von diesen Basen noch insofern, als sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, wie z. B. das Methylbenzylanilin,



und daher in zwei optisch aktive Modifikationen spaltbar sein dürften.

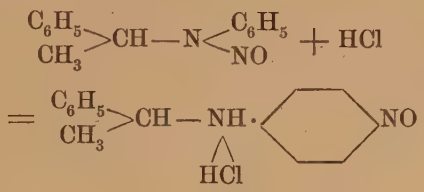
Die oben genannten alkylierten Benzylaniline zeigen die typischen Reaktionen aller „sekundären Basen":

Mit salpetriger Säure geben sie Nitrosamine, die sich durch alkoholische Salzsäure[1]) in normaler Weise in die entsprechenden Nitrosoverbindungen umlagern lassen. Wir erhielten auf diese Weise aus dem Methylbenzylanilin das Phenyl-Methylbenzylnitrosamin:



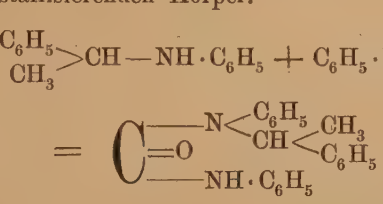
1) O. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2991.

Dieses, ein bräunlichgelbes Öl, geht beim Stehen mit alkoholischer Salzsäure in ätherischer Lösung in das p-Nitroso-Methylbenzylanilin über:



Die freie Base stellt ein grünes Öl dar. Das Chlorhydrat ist gelbgefärbt und sehr unbeständig; es zerfließt schon auf dem Filter zu einer braunen, schmierigen Masse.

Mit Phenylcyanat vereinigen sich unsere Basen bei Wasserbadtemperatur zu Harnstoffen. Aus Methylbenzylanilin und Phenylcyanat stellten wir den $\alpha$-Phenyl-$\beta$-Phenyl-$\beta$-Phenyl-äthylharnstoff her, einen in schönen, großen, rhombischen Tafeln kristallisierenden Körper.



Durch oxydierende Agentien, wie Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Ferrichlorid u. s. w., in saurer Lösung kann man die beiden Wasserstoffatome der >CH — NH-Gruppe der alkylierten Benzylaniline wegoxydieren und erhält so intermediär die entsprechenden Anile, höchst unbeständige Körper, die durch die geringsten Spuren Wasser oder Säure in Anilin und das entsprechende Keton zerfallen. Nimmt man die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung vor, so kann man das Anil isolieren. Gehen wir z. B. von Methylbenzylanilin ans, so erhalten wir das Acetophenonanil:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH\cdot C_6H_5 + O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

Dieses Anil, ein gelbes Öl, wird durch Wasser bei Gegenwart von Mineralsäure in Anilin und Acetophenon gespalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N\cdot C_6H_5 + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + C_6H_5\cdot NH_2$$

Leider ist es bis jetzt nicht gelungen die Reaktion quantitativ durchzuführen.

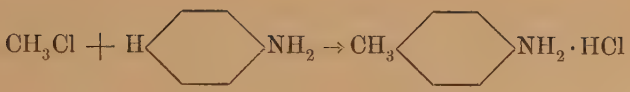
Von besonderer Bedeutung sind die neuen sekundären Basen noch insofern, als sie leicht durch Umlagerung in primäre Basen übergehen, welche den Aminrest in Parastellung enthalten. Es geschieht dies durch Erhitzen ihrer Chlorhydrate auf höhere Temperatur. Man kann also mit Hilfe der Grignardschen Reaktion von tertiären Basen zu sekundären und von diesen durch Umlagerung zu isomeren primären Basen gelangen. Derartige Umlagerungen wurden zuerst von A. W. Hofmann[1]) beobachtet und zwar beim Erhitzen des Methylanilinchlorhydrats. Wie bereits jener geniale Forscher feststellte, tritt zunächst Spaltung des Moleküls ein in das betreffende Amin und Halogenalkyl:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!NH\cdot HCl = C_6H_5NH_2 + CH_3Cl$$

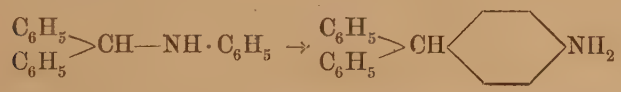
Bei noch höherer Temperatur wirkt jedoch das abgespaltene Halogenalkyl wieder auf das primäre Amin ein, und zwar wird nun der in p-Stellung befindliche Wasserstoff des Amins gegen das Alkyl ausgetauscht. Er erhielt aus salzsaurem Methylanilin salzsaures p-Toluidin:

---

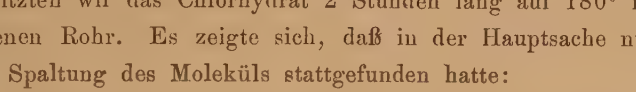
1) Ber. d. d. chem. Ges. 5, 727.



Wir gingen von dem Phenylbenzylanilin aus und führten dasselbe durch Erhitzen seines Chlorhydrats in das p-Aminotriphenylmethan über,



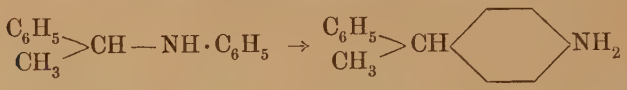
welches von Baeyer[1]) bereits aus Benzol, Benzaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure erhalten worden war. Zunächst erhitzten wir das Chlorhydrat 2 Stunden lang auf 180° im offenen Rohr. Es zeigte sich, daß in der Hauptsache nur die Spaltung des Moleküls stattgefunden hatte:



Trotzdem ließ sich nach Entfernung des Anilins noch eine geringe Menge einer weiteren, primären Base nachweisen. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr wurden bedeutend günstigere Resultate erzielt. Wir konnten aus dem harzigen Rohrinhalt das Sulfat der primären Base isolieren und gewannen hieraus die kristallinische Base, die mit der von Baeyer hergestellten vollkommen identisch war: Sie zeigte dieselbe Kristallform, denselben Schmelzpunkt und lieferte dieselben charakteristischen Salze. Daß die Umlagerung nicht quantitativ erfolgt, liegt daran, daß allmählich ein Gleichgewichtszustand eintritt, in dem unveränderte sekundäre Base, Anilin, Diphenylmethylchlorid und p-Aminotriphenylmethan vorhanden sind. Später konnte durch Zufügen von Anilinchlorhydrat die Ausbeute auf ca. 80% erhöht werden. Die Erklärung hierfür gibt das Gesetz der Massenwirkung.

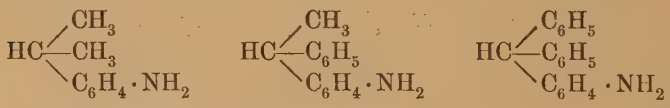
1) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1623.

In der gleichen Weise wurde nun das Methylbenzylanilin in das p-Amino-Diphenyläthan umgelagert:

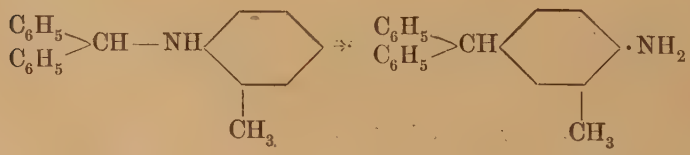


Aus verschiedenen Versuchen war ersichtlich, daß das Optimum der Temperatur bei 210—220° lag. Die günstigsten Resultate ließen sich durch Erhitzen des Chlorhydrats der sekundären Base mit der äquimolekularen Menge Anilinchlorhydrat erzielen. Die Base wurde wiederum mit Hilfe des Sulfats isoliert. Dennoch blieb die Ausbeute bedeutend hinter derjenigen des p-Aminotriphenylmethans zurück. Der Grund hierfür liegt in der Schwierigkeit der Isolierung der Base; ihr Sulfat ist zwar auch in Wasser relativ schwer löslich, aber nicht in dem Grad als dasjenige des p-Aminotriphenylmethans. Eine Trennung vermittels Wasserdampfdestillation ließ sich durchführen, jedoch auch nicht quantitativ, da sowohl die sekundäre als auch die primäre Base mit Wasserdämpfen flüchtig ist.

Das p-Aminodiphenyläthan verdient deshalb besondere Beachtung, da es das bis dahin unbekannte Zwischenglied zwischen dem Cumidin (p-Isopropylanilin) und p-Aminotriphenylmethan darstellt:



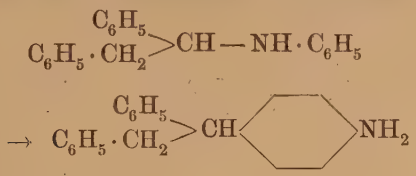
Nach derselben Methode wurde aus dem Diphenyl-o-Toluidinomethan das p-Amino-m-Tolyldiphenylmethan erhalten:



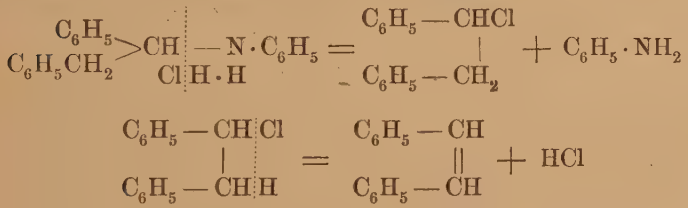
Infolge der außerordentlichen Schwerlöslichkeit des Sulfats wurden 81 % der Theorie von letzterem gewonnen.

Ist die para-Stellung besetzt, so tritt keine Umlagerung ein. Es konnte z. B. das Diphenyl-p-Toluidinomethan nicht umgelagert werden.

Endlich wurde noch das $\alpha$-$\beta$-Diphenylanilidoäthan in das p-Amino-$\alpha$-$\beta$-Triphenyläthan übergeführt:



Die Ausbeute war wieder weniger gut, da sich nebenbei in ziemlicher Menge Stilben bildete. Es scheint dies durch Salzsäureabspaltung aus dem nach erfolgter Spaltung freien $\alpha$-$\beta$-Diphenyläthylchlorid zu entstehen:



Im allgemeinen zeigen diese durch Umlagerung erhaltenen „primären Basen“ folgende Eigenschaften:

Mit Ausnahme des p-Aminotriphenylmethans stellen sie alle gelbe, flüssige Öle dar. Selbst das p-Amino-m-Tolyldiphenylmethan ist flüssig. (Es ist dies nicht merkwürdig, da die entsprechenden reinen Kohlenwasserstoffe dieselben Schmelzpunktunterschiede zeigen: Triphenylmethan schmilzt bei 93°, m-Tolyldiphenylmethan bei 59°, also 34° tiefer.)

Sie bilden gut kristallisierende Sulfate im Gegensatz zu den ihnen isomeren sekundären Basen. Die Sulfate mit

aliphatischen Komponenten sind in heißem Wasser leicht, in kaltem relativ schwer löslich; die rein aromatischen in heißem Wasser schwerer, in kaltem sehr schwer löslich.

Die Chlorhydrate sind ebenfalls schwer löslich.

Sie zeigen ferner das typische Verhalten der primären Basen: Mit Natriumnitrit geben sie in der Kälte lösliche Diazoverbindungen, die mit $\beta$-Naphtol in alkalischer Lösung zu intensiv rotgefärbten Azofarbstoffen kuppeln.

Mit Benzoylchlorid liefern sie gut kristallisierende Benzoylverbindungen (zum Unterschiede von den ihnen isomeren sekundären Basen); letztere sind in Alkohol schwer löslich.

Die Benzoylverbindung des p-Aminodiphenyläthans kann zur Isolierung der primären Base verwendet werden.

Im Anschluß hieran wurde die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzylidenphenylhydrazon der näheren Untersuchung unterworfen, da letzterer Körper ebenfalls die Gruppe — HC = N — enthält. Wir hofften zu dem Methylbenzylhydrazobenzol zu gelangen. Der Versuch lehrte, daß ein großer Teil des Hydrazons nicht in Reaktion getreten war; an Stelle des Hydrazokörpers erhielten wir dessen Spaltungsprodukte, Acetophenon und merkwürdigerweise Anilin.

Aus der Bildung von Acetophenon geht hervor, daß die Anlagerung teilweise stattgefunden und sich das Methylbenzylhydrazobenzol gebildet haben muß:

$$C_6H_5 \cdot CH = N — NH \cdot C_6H_5 + CH_3H$$
$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CH — NH — NH \cdot C_6H_5$$

Dieses scheint jedoch, entsprechend dem Verhalten der Hydrazokörper, durch Oxydation in den entsprechenden Azokörper überzugehen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH-NH\cdot C_6H_5 + O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-N=N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

Da nach Richard Meyer[1]) Azokörper mit benachbarter —CH-Gruppe leicht eine Umlagerung in der Weise erfahren, daß die Doppelbindung zwischen den Benzylidenkohlenstoff und Stickstoff tritt, so dürfte sich das Methylbenzylazobenzol in das Acetophenonphenylhydrazon umgewandelt haben:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-N=N\cdot C_6H_5 \rightarrow \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N-NH\cdot C_6H_5$$

Letzteres ist sehr labil und wird leicht in Acetophenon und Phenylhydrazin gespalten:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N-NH\cdot C_6H_5 + H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + C_6H_5\cdot NH-NH_2$$

Die Bildung von Anilin ist wohl darauf zurückzuführen, daß mit der Oxydation eines Moleküls zu Methylbenzyl-Azobenzol die Hydrierung eines anderen zu Anilin und $\alpha$-Phenyläthylamin Hand in Hand geht:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH-NH\cdot C_6H$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH-NH\cdot C_6H_5$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-N=N\cdot C_6H_5$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH_2 + C_6H_5\cdot NH_2$$

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 118; 24, 1241.

Die Spaltung des Methylbenzylhydrazobenzols zu Acetophenon und Anilin läßt sich auch noch auf eine andere Weise erklären:

Wie bekannt zerfällt Hydrazobenzol beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Übertragen wir diese Reaktion auf unseren Körper, so würden wir Anilin und folgenden Azokörper erhalten,

$$2\ \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-NH-NH\cdot C_6H_5$$

$$=\ 2\ C_6H_5\cdot NH_2 + \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-N=N-CH<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

der jedoch nach Richard Meyer[1]) in zwei Moleküle Methylbenzalimin zerfallen würde:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-N=N-CH<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

$$=\ \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=NH + HN=C<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Von E. E. Blaise[2]) wurde dieses Imin intermediär aus Acetonitril und Phenylmagnesiumbromid erhalten, erlitt aber sofort hydrolytische Spaltung in Acetophenon und Ammoniak:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=NH + H_2O = \begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>\!CO + NH_3$$

Aus demselben Grund erhielten wir ebenfalls Acetophenon.

Ein weiterer Versuch, bei dem ich vom Benzylidenmethylphenylhydrazon ausging, führte zu keinem Resultat, da über 80 % des Ausgangsmaterials unverändert zurückerhalten wurden. Es machte sich zwar auch der Geruch nach Acetophenon bemerkbar, doch konnte infolge der

1) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 118; 24, 1241.

2) Compt. rend. 132, 38; 133, 299.

geringen Menge weder dieses, noch das erwartete Hydrazinderivat isoliert werden.

Welche von den beiden obigen Annahmen wohl die richtigere ist, läßt sich daher vorläufig nicht entscheiden.

Ein negatives Resultat wurde auch bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Azobenzol erhalten.

# Experimenteller Teil.

**C-Methylbenzylanilin**, ($\alpha$-Anilidoäthylbenzol).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH\cdot C_6H_5$$

Hergestellt aus Benzylidenanilin und Methylmagnesiumjodid.

Zu einer Lösung von 16,6 g Methylmagnesiumjodid, welche durch Auflösen von 2,4 g Magnesiumdraht in 14,5 g Jodmethyl und 150 ccm durch Natrium getrocknetem Äther hergestellt worden war[1]), wurde die äquimolekulare Menge Benzylidenanilin[2]), 18 g, ebenfalls in absolut ätherischer Lösung unter guter Eiskühlung in kleinen Portionen hinzugegeben. Bei jedesmaliger Zugabe trat eine schwache Reaktion ein und die Flüssigkeit nahm nach und nach eine gelbgrüne Färbung an. Der Äther wurde sodann auf dem Wasserbad abdestilliert und die zurückgebliebene, dicke, sirupartige, braune Flüssigkeit mit Wasser versetzt. Unter Abscheidung der weißen, basischen Magnesiumverbindung trat langsam Zersetzung ein. Aus der dicken, breiartigen Flüssigkeit kann die Base auf verschiedene Art und Weise isoliert werden:

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2521; C.Bl. 1901, II, 622.
2) J. 1850, 488.

1. Man versetzt die dicke Flüssigkeit mit etwas Natronlauge und treibt die Base mit überhitztem Wasserdampf über. Die Base scheidet sich in dem wässerigen Destillat als gelbes Öl ab und kann dann leicht mit Äther aufgenommen und zur weiteren Reinigung fraktioniert werden. Diese Methode ist nicht sehr vorteilhaft, da die Base mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig ist und außerdem noch Benzaldehyd und Anilin, die Verseifungsprodukte des nicht in Reaktion getretenen Benzylidenanilins, in geringer Menge enthält.

2. Man fügt zu dem Zersetzungsprodukt verdünnte Salzsäure bis zur Lösung der basischen Magnesiumverbindungen hinzu, versetzt die Flüssigkeit sodann mit Ammoniak und soviel Chlorammonium, als erforderlich ist um die Magnesiumverbindungen in Lösung zu halten, und nimmt das sich abscheidende Öl mit Äther auf. In der getrockneten ätherischen Lösung fällt man die Base mit alkoholischer Salzsäure als Chlorhydrat, filtriert das Salz ab, zersetzt es in wässeriger Suspension mit Natronlauge, nimmt die Base abermals mit Äther auf und unterwirft sie nach dem Verdampfen des Äthers der fraktionierten Destillation.

3. Am zweckmäßigsten verwendet man die Eigenschaft der Base mit Salpetersäure ein in kaltem Wasser schwer lösliches Nitrat zu bilden. Man säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure (1 Teil konzentrierte Salpetersäure und 9 Teile Wasser) an, kocht auf und filtriert von der ungelöst bleibenden, grünen, schmierigen Masse ab. Durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salpetersäure kann man die Base vollständig als Nitrat in Lösung bringen, während nur ca. 1—2 g einer grünen, beim Erkalten fest werdenden Masse zurückbleibt. Beim Erkalten fällt das Nitrat der Base in glänzenden, langen Nadeln des rhombischen Systems aus. Das Rohprodukt erscheint durch das erwähnte Neben-

produkt noch grünlich gefärbt und erwies sich außerdem als etwas jodhaltig durch beigemengtes Jodhydrat. Durch Umkristallisieren aus mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gewinnt man das Methylbenzylanilinnitrat in schönen, weißen, glänzenden Nadeln, die bei 162—163° schmelzen und sich leicht in Alkohol lösen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug aus 18 g Benzylidenanilin 20,4 g Methylbenzylanilinnitrat.

Theoretische Ausbeute: 26 g,

Praktische Ausbeute: 20,4 g; daher 78 % der Theorie.

Um die freie Base zu erhalten wurde das fein zerriebene Nitrat in Wasser suspendiert, die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Base mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die Base im Vakuum fraktioniert. Sie ging bei 20 mm Druck ohne größeren Rückstand konstant bei 183° über. (Sdp. unter 12 mm Druck 171—172° C.)

Das Methylbenzylanilin stellt ein dickflüssiges, in reinem Zustand fast farb- und geruchloses Öl dar. Aus 18 g Benzylidenanilin wurden 10 g reine Base erhalten.

Theoretische Ausbeute: 19,7 g,

Praktische Ausbeute: 10,0 g; daher 50,7 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das aus fraktionierter Base hergestellte Nitrat verwendet.

0,2019 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,4761 g $CO_2$ und 0,1161 g $H_2O$.

0,1996 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 28° und 743 mm Barometerstand 20,1 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{15}N \cdot HNO_3$:

Berechnet: 64,61 % C, 6,15 % H, 10,77 % N,

Gefunden: 64,31 % C, 6,44 % H, 10,80 % N.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N \cdot HCl$, erhält man entweder durch Lösen der Base in verdünnter, heißer, wässeriger

Salzsäure und Erkaltenlassen, oder durch Lösen der Base in wenig absolutem Alkohol, Zufügen von alkoholischer Salzsäure und Äther bis zur Trübung. Es kristallisiert aus beiden Lösungen in weißen, glänzenden Nadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, aus dieser Lösung aber durch konzentrierte Säure wieder gefällt werden können. In Alkohol ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 184—185 ° C.

0,2330 g Substanz lieferten 0,1407 g AgCl.

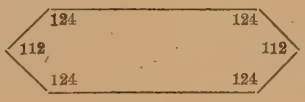
0,2567 g Substanz gaben bei 24 ° und 736 mm Barometerstand 14,4 ccm Stickstoff.

$C_{14}H_{15}N \cdot HCl$:

| | | |
|---|---|---|
| Berechnet: | 15,20 % Cl, | 5,99 % N, |
| Gefunden: | 14,94 % Cl, | 6,08 % N. |

Das Sulfat, $(C_{14}H_{15}N)_2 \cdot H_2SO_4$, kristallisiert besonders schön aus einer verdünnten Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure in gut ausgebildeten, sechsseitig begrenzten Tafeln, während die konzentrierte, warme Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure weiße Nadeln fallen läßt. Der Schmelzpunkt liegt bei 142—143 °.

Die sechsseitig begrenzten Blättchen gehören dem monoklinen Kristallsystem an:




Kombination wahrscheinlich: $OP \cdot \infty\breve{P}\infty \cdot \infty\breve{P}$.

Auslöschungsschiefe 16°. Ebene der optischen Axen: $\infty\breve{P}\infty$ · Dispersion geneigt.

Gleich den übrigen Salzen erleidet auch das Sulfat in Wasser einen partiellen Zerfall in Base und Säure. In angesäuertem Wasser ist es leicht löslich.

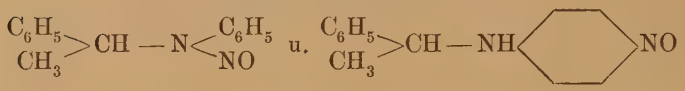
0,2094 g Substanz gaben 0,0964 g $BaSO_4$.

$(C_{14}H_{15}N)_2 \cdot H_2SO_4$:

Berechnet: 19,82 % $H_2SO_4$,

Gefunden: 19,55 % $H_2SO_4$.

## Phenyl-methylbenzyl-nitrosamin und p-Nitroso-Methylbenzylanilin.



Löst man 3,65 g Methylbenzylanilinnitrat in 4 g konzentrierter Salzsäure und 150,0 Wasser und fügt der Lösung unter guter Eiskühlung tropfenweise die berechnete Menge einer Lösung von Natriumnitrit in wenig Wasser (1 g $NaNO_2$ + 5 g $H_2O$) hinzu, so scheidet sich alsbald das Nitrosamin des Methylbenzylanilins ab. Es wurde mit Äther aufgenommen und blieb nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Verdampfen des Äthers als bräunlichgelbes Öl zurück. Das Öl gab die Liebermannsche Reaktion auf Nitrosamine.

Das Phenyl-methylbenzyl-nitrosamin kann in normaler Weise in das p-Nitrosomethylbenzylanilin umgelagert werden. Ein Teil des Öles wurde in 2 Teilen Äther gelöst und mit 4 Teilen mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigtem, absoluten Alkohol versetzt. Beim Stehen färbte sich die anfangs hellgelbe Lösung rotbraun, schied jedoch kein salzsaures Salz ab, wie es O. Fischer[1]) seinerzeit bei der Umlagerung des Methylphenylnitrosamins in das Methyl-p-Nitrosanilin beobachtet hat.

Zur Reinigung der Base wurde die stark salzsaure, alkohol-ätherische Lösung mit einer konzentrierten wässerigen

1) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2991.

Natriumkarbonatlösung behandelt. Die ätherische Schicht, die jetzt die freie Base enthielt, wurde sodann im Scheidetrichter abgehoben und mit verdünnter Salzsäure (20 g konzentrierte Salzsäure und 180 g Wasser) ausgeschüttelt. Auf Zusatz von Natronlauge schied sich die Base abermals aus der wässerigen Flüssigkeit ab und blieb nach dem Aufnehmen mit Äther und Verdampfen der getrockneten ätherischen Lösung als dickes grünes Öl zurück.

Löst man die Base in gut getrocknetem Äther und fügt ein bis zwei Tropfen (ein Überschuß schadet) alkoholische Salzsäure hinzu, so scheidet sich das salzsaure Salz des p-Nitroso-Methybenzylanilins in mikroskopisch kleinen, kanariengelb gefärbten Nädelchen ab. Es ist äußerst unbeständig. Beim Abfiltrieren nimmt es schon auf dem Filter eine dunkelgelbe Farbe an und zerfließt nach einigen Minuten zu einer braunen, schmierigen Masse. Löst man das Salz sofort in Wasser, so tritt der Geruch nach Acetophenon auf, der auch beim Verarbeiten der Salze des Methylbenzylanilins stets bemerkbar ist. Die Bildung von Acetophenon ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen, wie das von O. Fischer[1]) beobachtete Auftreten von Benzaldehyd, bezw. Benzylidenanilinchlorhydrat, bei der Umlagerung des Phenylbenzylnitrosamins. Unter dem Einfluß der salpetrigen Säure wird das Methylbenzylanilin oxydiert,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!NH\cdot C_6H_5 + O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N\cdot C_6H_5 + H_2O$$

worauf das Oxydationsprodukt durch die anwesende Säure sofort der hydrolytischen Spaltung anheimfällt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C=N\cdot C_6H_5 + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + C_6H_5\cdot NH_2$$

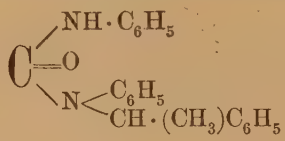
---

1) Ann. d. Chem. 241, 331.

Infolge der Unbeständigkeit des salzsauren Salzes konnte leider keine Analyse ausgeführt werden. Daß die Umlagerung jedoch wirklich stattgefunden hat, das beweist:

1. der Übergang der gelben, salzsauren, ätherischen Lösung in die purpurrote,
2. die reingrüne Farbe der freien Nitrosobase,
3. die Bildung eines gelben, salzsauren Salzes.

### α-Phenyl-β-Phenyl-β-Phenyläthylharnstoff.



Mit Phenylcyanat bildet das Methylbenzylanilin den obengenannten Harnstoff. Die Reaktion erfolgt erst bei Wasserbadtemperatur und erfordert einige Zeit zur Vollendung. Das dickflüssige Reaktionsprodukt wurde in wenig Äther gelöst und Gasolin hinzugefügt, worauf der Harnstoff sich in glänzenden, derben Kristallen absetzte. Bei langsamem Verdunsten der Lösung in Äthergasolin erhält man prächtige, vierseitige, rechtwinkelig begrenzte, wasserhelle Tafeln des rhombischen Systems. Aus verdünntem Alkohol fallen derbe Blätter aus. Der Körper schmilzt bei 94—95°; er ist leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwer in Gasolin.

0,1494 g Substanz gaben bei 22° und 742 mm Barometerstand 12,2 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{20}N_2O$:
Berechnet: 8,86 % N,
Gefunden: 9,03 % N.

## Oxydation des Methylbenzylanilins zu Acetophenon.

Um aus dem Methylbenzylanilin durch Oxydation Acetophenon zu erhalten, löste man 2,6 g Methylbenzylanilinnitrat in 150 ccm Wasser, fügte 8 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und ließ bei gewöhnlicher Temperatur die berechnete Menge Kaliumpermanganat, ebenfalls in wässeriger Lösung, langsam hinzutropfen. Unter Entfärbung der Permanganatlösung nahm die Flüssigkeit eine grüne Farbe an und mit der Zeit trat der typische Geruch des Acetophenons auf. Außerdem hatte sich ein grünschwarz gefärbter, amorpher Körper abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde von dem Niederschlag abfiltriert und das Acetophenon mit Wasserdampf übergetrieben. Das übergehende Öl wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung vom Äther befreit. Zur Identifizierung des Ketons als Hydrazon versetzte man die alkoholische Lösung mit einigen Tropfen Phenylhydrazin. Der Erfolg war negativ, wahrscheinlich infolge nicht genügender Reinheit des Ketons. In der schwefelsauren Flüssigkeit konnte Anilin nachgewiesen werden.

Ein besseres Resultat lieferte die Oxydation mit Kaliumdichromat: 2,6 g Nitrat wurden wiederum in stark verdünnter Schwefelsäure gelöst, eine wässerige Lösung von 1 g Kaliumdichromat hinzugegeben, das Ganze auf dem Wasserbad kurze Zeit erhitzt und sofort Wasserdampf durchgetrieben. Man erhielt so ca. 0,5 g eines braunen Öles. Dasselbe wurde fraktioniert-destilliert; das zwischen 195—205° übergehende farblose Öl schied, in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen Phenylhydrazin versetzt, nach längerem Stehen einen gelben, kristallinischen Körper ab, der sich durch seinen Schmelzpunkt 105° und seine übrigen

Eigenschaften als das Hydrazon des Acetophenons [1]) erwies.

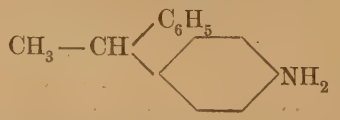
Weitere Versuche mit Eisenchlorid und mit Chromsäure in Eisessig führten ebenfalls zu keiner quantitativen Oxydation.

Zwecks Isolierung des intermediär entstehenden Acetophenonanils

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = N \cdot C_6H_5$$

wurde die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung vorgenommen: 3 g Base wurden in wenig Aceton gelöst und mit der berechneten Menge (1,5 g) Kaliumpermanganat, ebenfalls in Aceton gelöst, versetzt. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich die Lösung unter Abscheidung von Mangandioxyd entfärbt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Aceton auf dem Wasserbad abdestilliert. Es resultierte ein schwach nach Isonitril riechendes, gelbes Öl; dasselbe stellte das gewünschte Anil dar. Beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure, selbst beim Stehen mit Wasser, schneller beim Kochen wurde es verseift; es spaltete Acetophenon ab, das mit Äther isoliert werden konnte; in der wässerigen, saueren Lösung befand sich das Anilin als Chlorhydrat.

## p-Aminodiphenyläthan.




Dargestellt aus Methylbenzylanilin durch Umlagerung.

5 g Chlorhydrat des Methylbenzylanilins wurden 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180° erhitzt. Der In-

1) Ber. d. d. Chem. 16, 622.

halt des Rohres war hiernach zu einer festen, durchsichtigen, gelbbraunen Masse zusammengeschmolzen. Die Masse wurde in wenig absolutem Alkohol bei Wasserbadwärme gelöst und nach dem Filtrieren der Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure und absolutem Äther bis zur Trübung versetzt. Nach kurzer Zeit hatte sich 1 g eines schwach gelbgefärbten Salzes abgeschieden. Ein weiterer Zusatz von Äther brachte kein Salz mehr zur Abscheidung.

Zunächst wurde nun geprüft, ob das Salz einer primären oder einer sekundären Base vorliege: Etwas des Salzes wurde in Eiswasser diazotiert und die Lösung zu einer alkalischen $\beta$-Naphtollösung hinzugegeben. Sofort schied sich ein intensiv roter Azofarbstoff ab. Somit war die primäre Natur der Base erwiesen. Nach dem Ausschütteln der diazotierten Lösung mit Äther ließ sich in dessen Rückstand vermittelst der Liebermannschen Reaktion keine sekundäre Base mehr nachweisen. Bei näherer Untersuchung zeigte es sich jedoch, daß das Salz aus Anilinchlorhydrat bestand. Die Spaltung des Molekülś hatte also stattgefunden.

Die ätherische Lösung wurde nun vom Äther befreit, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und in kalte, verdünnte Natronlauge einfiltriert. Es schied sich wiederum eine Base ab, die als Chlorhydrat und zwar als saures Salz, wie spätere Versuche lehrten, im Äther gelöst war. Nach dem Aufnehmen mit Äther blieb die Base beim Verdampfen desselben als dickes, braunes Öl zurück.

Man stellte ebenfalls wieder die Natur der Base fest. Eine geringe Menge des Öles wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und diazotiert. Die in der Kälte durch ausgeschiedenes Chlorhydrat getrübte Lösung blieb auch nach dem Diazotieren noch trüb, so daß eine sekundäre Base vorzuliegen schien. Die Annahme erwies sich als richtig, denn das gebildete Nitrosamin ließ sich mit Äther aufnehmen und

durch die Liebermannsche Reaktion identifizieren. In der ausgeätherten, wässerigen Flüssigkeit konnte man jedoch ferner noch eine primäre Base mit alkalischer $\beta$-Naphtollösung nachweisen. Eine Prüfung mit Chlorkalklösung auf Anilin fiel negativ aus; es mußte sich also sekundäre Base in primäre umgelagert haben.

Es handelte sich nun darum die primäre und die sekundäre Base voneinander zu trennen. Dies gelang mit Hilfe des Sulfats. Das Sulfat der sekundären Base ist in Wasser ziemlich leicht löslich, das der primären relativ schwer, wie der Versuch ergab. Das gesamte braune Öl wurde also in Alkohol gelöst und heiß in verdünnte Schwefelsäure (1 Teil verdünnte Schwefelsäure und 9 Teile Wasser) einfiltriert. Nach 24stündigem Stehen hatten sich 0,35 g eines durch Harz noch stark verunreinigten, braungefärbten Salzes abgeschieden; die dem Salz zugrunde liegende Base war primär.

Zur weiteren Reinigung wurde die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und durch Einleiten gut getrockneten Salzsäuregases in die getrocknete ätherische Lösung das Chlorhydrat zu erhalten versucht. Es schied sich zuerst ein Salz ab, das jedoch bei weiterem Einleiten als saures Salz wieder in Lösung ging. (Siehe vorher.) Bei Zugabe von etwas in Äther gelöster Base fiel es wieder aus, aber schon nach kurzer Zeit war es wieder vom Äther gelöst unter Bildung des sauren Salzes.

Besser und leichter gelingt es die Base als Sulfat durch Umkristallisieren zu reinigen. Das Salz wurde in sehr wenig heißem, absoluten Alkohol, der mit einigen Tropfen einer alkoholischen Schwefelsäure (1 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 20 ccm absoluter Alkohol) versetzt war, gelöst. Nach kurzer Zeit schied sich das Sulfat des p-Aminodiphenyläthans in zu Drusen vereinigten Nädelchen ab, die den

Schmelzpunkt 183° zeigten. (Das Sulfat der sekundären Base schmilzt bei 143°.) Den Rest des Salzes aus der alkoholischen Lösung durch Zufügen von Äther wiederzugewinnen gelang nicht.

Der erste Versuch hatte also gezeigt, daß es möglich ist aus dem Methylbenzylanilin durch Umlagerung das p-Aminodiphenyläthan zu erhalten. Es entstand jetzt die Aufgabe festzustellen, unter welchen Bedingungen eine möglichst gute Ausbeute erzielt wird. Es wurden 2 Versuche nebeneinander angestellt:

Versuch a) 2 g salzsaures Salz des Methylbenzylanilins wurden 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Das Chlorhydrad hatte nach dieser Zeit keinerlei Veränderung erfahren. Primäre Base konnte nicht nachgewiesen werden.

Versuch b) 2 g Chlorhydrat wurden wie oben auf 200° erhitzt. Nach 6 Stunden hatte sich der Rohrinhalt zu einem braunen Harz verändert. Das Harz wurde heiß in Alkohol gelöst und sofort in stark verdünnte Schwefelsäure filtriert. Das Anilinsulfat blieb in Lösung, ebenso das Sulfat der sekundären Base. Das ausgeschiedene Sulfat der primären Base war jedoch wiederum durch Harz stark verunreinigt, außerdem enthielt es auch noch sekundäre Base.

Da die Temperaturerhöhung die Ausbeute an Umlagerungsprodukt begünstigt hatte, wurden zwei weitere Versuche auf 250° und 320° erhitzt. Bei 320° resultierte eine schmierige, grüne Masse, aus der nur wenig Sulfat erhalten wurde; es hatte teilweise Zersetzung stattgefunden. Bei 250° war der Rohrinhalt ebenfalls etwas grün gefärbt, doch ließ sich diesmal nach der früheren Methode aus 2 g Chlorhydrat 0,3 g Sulfat erhalten.

Da die Ausbeute bis jetzt immer 10% kaum überstieg, wurde nach dem Gesetz der Massenwirkung durch Zugabe von Anilinchlorhydrat versucht zu günstigeren Resultaten zu

gelangen. Unter den vielen in dieser Richtung angestellten Versuchen, bei denen die Temperaturen von 180°—300° von 20° zu 20° Berücksichtigung fanden, teils unter Zugabe, teils unter Weglassung von Anilinchlorhydrat, waren die folgenden beiden recht charakteristisch:

Versuch 1) 1,7 g Chlorhydrat wurden 6 Stunden auf auf 210° erhitzt. Der braungelbe, durchsichtige Rohrinhalt wurde in heißem Wasser gelöst, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und das Anilin mit Wasserdampf abdestilliert. (Die primäre Base ist zwar auch mit Wasserdampf flüchtig, jedoch nur schwer.) Aus der alkalischen, wässerigen Lösung wurde die Base mit Äther aufgenommen, der Äther verdampft und das rückständige Öl nach dem Lösen in absolutem Alkohol mit einigen Tropfen alkoholischer Schwefelsäure versetzt. Die Ausbeute an Sulfat betrug 0,16 g; der Schmelzpunkt lag bei 140°. Das Salz bestand aus einem Gemisch von primärer und sekundärer Base.

Versuch 2) Äquimolekulare Mengen von Anilinchlorhydrat = 1,1 g und Chlorhydrat der sekundären Base = 2 g wurden ebenfalls 6 Stunden auf 210° erhitzt. Der Rohrinhalt war braungelb und enthielt kleine, glänzende Kristalle. Er wurde wie vorher in Wasser gelöst und zur Entfernung des Anilins mit Wasserdampf behandelt. Das aus der ätherischen Lösung nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende braungelbe Öl wurde in alkoholischer Lösung als Sulfat zur Abscheidung gebracht. Die Ausbeute betrug 0,50 g. Das Salz war ziemlich rein, wie der Schmelzpunkt 202° zeigte.

Theoretische Ausbeute: 2,1 g

Praktische Ausbeute: 0,5 g; daher 24% der Theorie.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 206—207°. Das Sulfat war rein weiß und kristallisierte in feinen Nadeln. In Wasser ist es schwer löslich, ziemlich leicht in Alkohol.

0,2057 g Substanz lieferten 0,0966 g $BaSO_4$.

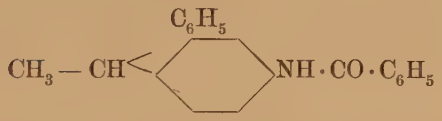
$(C_{14}H_{15}N)_2 \cdot H_2SO_4$:

Berechnet: 19,92% $H_2SO_4$,

Gefunden: 19,73% $H_2SO_4$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß die Umlagerung am besten bei 210° unter Zugabe von Anilinchlorhydrat erfolgt. Die geringe Ausbeute ist auf die relative Löslichkeit des Sulfats und die dadurch bedingte Unmöglichkeit einer quantitativen Trennung der primären Base von sekundärer Base und Anilin zurückzuführen.

## Benzoyl-p-Aminodiphenyläthan.



Die Trennung der oben erwähnten primären und sekundären Base, die beide in Form ihrer Sulfate oft als Gemisch vorlagen, läßt sich auch gut mit Hilfe von Benzoylchlorid erreichen. Auf das Methylbenzylanilin wirkt Benzoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, während unter denselben Verhältnissen das p-Aminodiphenyläthan eine gut kristallisierende Verbindung liefert. Fügt man zu dem Gemisch beider Sulfate in wässeriger Suspension etwas Natronlauge und einige Tropfen Benzoylchlorid und schüttelt gut um, bis zum Verschwinden des Geruches von Benzoylchlorid, so scheidet sich eine dicke, schmierige Masse ab, die mit Äther aufgenommen wird und nach dem Verdunsten des Äthers in absolut alkoholischer Lösung beim Stehenlassen in schönen Blättchen auskristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man die Benzoylverbindung in gut ausgebildeten, farblosen Blättchen, die bei 128° schmelzen.

In Äther und kaltem Alkohol ist sie schwer, in Benzol leicht löslich.

0,0918 g Substanz gaben bei 18° und 748 mm Barometerstand 3,9 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{19}ON$:
Berechnet: 4,65% N,
Gefunden: 4,83% N.

**C. Äthylbenzylanilin**, ($\alpha$-Anilidopropylbenzol).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH\cdot C_6H_5$$

Hergestellt aus Benzylidenanilin und Äthylmagnesiumjodid.

Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumjodid, welche in bekannter Weise aus 2,4 g Magnesiumdraht, 16 g Jodäthyl und 150 ccm durch Natrium getrocknetem Äther hergestellt worden war, wurde die äquimolekulare Menge = 18 g Benzylidenanilin in absolut ätherischer Lösung unter guter Eiskühlung in kleinen Portionen hinzugegeben. Der Äther wurde sodann auf dem Wasserbad verdampft, die rückständige, braune Masse mit Wasser zersetzt und die Base in der bei Methylbenzylanilin unter 3 näher beschriebenen Art und Weise durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salpetersäure als Nitrat isoliert. Das beim Erkalten sich abscheidende Rohprodukt war schwach grünlichgefärbt und erwies sich ebenfalls wieder als jodhaltig. Die Ausbeute war weniger gut, sie betrug nur 19 g.

Theoretische Ausbeute: 27,4 g,

Praktische Ausbeute: 19 g; daher 69,3% der Theorie.

Das Rohprodukt wurde sofort auf die freie Base verarbeitet. Das Nitrat wurde fein zerrieben in wenig Wasser suspendiert, die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Base mit Äther aufgenommen. Nach dem

Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers blieb ein dickes, braunes Öl zurück, das der Vakuumfraktion unterworfen wurde. Die Base ging bei 20 mm Druck konstant bei 192° über. (Siedepunkt unter 30 mm Druck 202°.)

Das Äthylbenzylanilin stellt ein schwach gelbgefärbtes, lichtbrechendes, ziemlich geruchloses Öl dar, das noch dickflüssiger ist als die Methylbase. Aus 18 g Benzylidenanilin wurden 10 g an fraktionierter Base gewonnen.

Theoretische Ausbeute: 21,1 g,

Praktische Ausbeute: 10 g; daher 47,4 % der Theorie.

Löst man die Base in heißer, verdünnter Salpetersäure, so scheidet sich beim Erkalten das Nitrat, $C_{15}H_{17}N \cdot HNO_3$, in schönen, farblosen Prismen ab. Es ist leicht löslich in Alkohol, in Wasser erleidet es teilweisen Zerfall in freie Base und Säure. In angesäuertem Wasser ist es schwer löslich, jedoch ohne Zersetzung. Der Schmelzpunkt liegt bei 174°.

0,2206 g Substanz gaben bei 22° und 740 mm Barometerstand 20,6 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{17}N \cdot HNO_3$:

Berechnet: 10,22 % N,

Gefunden: 10,29 % N.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}N \cdot HCl$, kann leicht durch Lösen der Base in wenig absolutem Alkohol und Zufügen von alkoholischer Salzsäure und Äther erhalten werden. Es kristallisiert in weißen, langen Nadeln. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser ist es ziemlich leicht löslich, kann aber aus dieser Lösung durch konzentrierte Salzsäure wieder gefällt werden. Es schmilzt bei 187°.

### C. Propylbenzylanilin, (α-Anilidobutylbenzol).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_7 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!NH\cdot C_6H_5$$

Hergestellt aus Benzylidenanilin und Propylmagnesiumjodid.

Zu einer ätherischen Lösung von Propylmagnesiumjodid, die aus 2,4 g Magnesium und 17 g Propyljodid erhalten wurde, gab man eine ätherische Lösung von 18 g Benzylidenanilin in der Kälte hinzu, entfernte den Äther auf dem Wasserbad und zersetzte das rückständige, braune Öl unter Kühlung mit Wasser. Durch mehrmaliges Auskochen mit verdünnter Salpetersäure wurde die Base als Nitrat in der früher angegebenen Weise isoliert. Die Ausbeute betrug nur 13 g.

Theoretische Ausbeute: 28,8 g,

Praktische Ausbeute: 13 g; daher 45,2% der Theorie.

Die geringe Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß bei höheren Halogenalkylen eine sekundäre Reaktion stattfindet, nämlich die Bildung von Kohlenwasserstoffen[1]). Es zeigt sich dies auch daran, daß bei Anwendung äquimolekularer Mengen von Magnesium und Halogenalkyl die Menge des ungelösten Magnesiums mit der Größe des Alkyls zunimmt.

Das Nitrat wurde durch Behandeln mit verdünnter Natronlauge und Ausschütteln mit Äther auf die freie Base verarbeitet. Im Vakuum ging das Propylbenzylanilin unter 20 mm Druck bei 200° über. Es ist noch dickflüssiger und etwas mehr gefärbt als die Äthylbase, in den übrigen Eigenschaften ist es ihr sehr ähnlich.

Das Nitrat, $C_{16}H_{19}N\cdot HNO_3$, erhält man sehr rein durch Lösen der fraktionierten Base in heißer, verdünnter Salpeter-

1) Tissier u. Grignard, Compt. rend. 132, 835.

säure. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert es in farblosen, spießigen Kristallen aus. Es ist ziemlich unbeständig. Schon beim Liegen an der Luft zerfällt es teilweise in Base und Säure, was sich durch Abscheidung öliger Mengen und Braunwerden des Salzes zu erkennen gibt. Der ungewöhnlich niedere Schmelzpunkt von 168° zeigt ebenfalls den Zerfall des Salzes bereits unter seiner Schmelztemperatur an. Es schmilzt unter sarker Zersetzung.

0,1945 g Substanz gaben bei 25° und 743 mm Barometerstand 17,2 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{19}N \cdot HNO_3$:
Berechnet: 9,72 % N,
Gefunden: 9,64 % N.

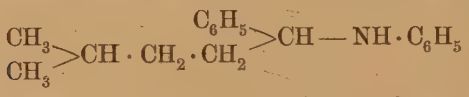
Das Chlorhydrat, $C_{16}H_{19}N \cdot HCl$, wurde in analoger Weise wie die Chlorhydrate der Methyl- und Äthylbase gewonnen. Es kristallisiert in feinen weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 205°. In Alkohol ist es leicht löslich. Durch Wasser wird es teilweise gespalten. In angesäuertem Wasser ist es löslich, wird jedoch durch konzentrierte Salzsäure wieder abgeschieden.

## Einwirkung von Magnesium auf tertiäres Butyljodid und Benzylidenanilin.

Zu 18,5 g tertiärem Butyljodid und 150 ccm trockenem Äther wurden 2,4 g Magnesiumdraht hinzugegeben. Es trat eine lebhafte Reaktion ein, die bald nachließ und 0,9 g Magnesium ungelöst zurückließ. Selbst längeres Erwärmen auf dem Wasserbad war fruchtlos. Die sehr große Menge ungelösten Magnesiums ließ darauf schließen, daß hauptsächlich Bildung höherer Kohlenwasserstoffe stattgefunden hatte; in der Tat war dies der Fall. Es wurde die dem gelösten Magnesium entsprechende Menge, 11 g, Benzylidenanilin hin-

zugegeben und die Base als Nitrat zu isolieren versucht. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure machte sich ein starker Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar, der durch die Spaltung des unveränderten Benzylidenanilins bedingt war. Beim Erkalten der Lösung schied sich kein Nitrat ab. Die erwartete sekundäre Base war also nicht gebildet worden.

### C. Isoamylbenzylanilin, ($\alpha$-Anilidoisohexylbenzol).



Hergestellt aus Benzylidenanilin und Isoamylmagnesiumjodid.

Die Base wurde nach der bekannten Methode aus 2,4 g Magnesium, 20 g Isoamyljodid und 13 g Benzylidenanilin erhalten. An Stelle der äquimolekularen Menge, 18 g, Benzylidenanilin wurden nur 13 g verwendet, da 0,7 g Magnesium ungelöst geblieben war. Beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure blieb ziemlich viel als grüne, feste Masse im Kolben zurück nnd nach dem Erkalten der Lösung war nur 1,5 g Nitrat auskristallisiert. Die Mutterlauge wurde daher mit verdünnter Natronlauge versetzt, die sich abscheidende Base mit Äther aufgenommen und die getrocknete ätherische Lösung mit der Lösung der festen, grünen Masse in wenig absolutem Alkohol vereinigt. Beim Zufügen von alkoholischer Salzsäure fielen 10 g Chlorhydrat aus; dasselbe war durch Verunreinigung stark grüngefärbt.

Aus dem Chlorhydrat und Nitrat wurde die freie Base mit Natronlauge gewonnen und fraktioniert. Die Destillation mußte ohne Kapillarrohr ausgeführt werden, da bei Luftdurchleitung Zersetzung eintrat. Zunächst ging bei 97° unter 20 mm Druck ca. 4 g Anilin über und erst bei 212 bis 215° destillierte die Base über. Das Isoamylbenzyl-

anilin stellt ein schwach gelbgefärbtes, blau fluoreszierendes Öl dar. Bei Luftzutritt färbt es sich bald von oben nach unten durch Oxydation grün. Die Ausbeute betrug nur 2,5 g.

Das Nitrat, $C_{18}H_{23}N \cdot HNO_3$, wurde durch Lösen der Base in heißem Alkohol und Zufügen von verdünnter Salpetersäure und Wasser (bis zur Trübung bei Wasserbadtemperatur) beim Erkalten in schön ausgebildeten, weißen, glänzenden Nadeln erhalten. Es ist in Alkohol leicht löslich; beim Lösen in Wasser dissoziiert es stark in Base und Säure. Bei 155° schmilzt es unter starker Zersetzung.

0,2003 g Substanz lieferten bei 26° und 738 mm Barometerstand 16,7 ccm Stickstoff.

$C_{18}H_{23}N \cdot HNO_3$:
Berechnet: 8,86 % N,
Gefunden: 8,97 % N.

Das Chlorhydrat, $C_{18}H_{23}N \cdot HCl$, gewann man durch Lösen der Base in wenig absolutem Alkohol und Zufügen von alkoholischer Salzsäure und Äther. Es kristallisiert in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 206°. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich. Durch Wasser wird es teilweise gespalten, durch konzentrierte Salzsäure aus der angesäuerten Lösung wieder ausgefällt.

## Einwirkung von Magnesium auf tertiäres Amyljodid und Benzylidenanilin.

Zu einer absoluten ätherischen Lösung von 20 g tertiärem Amyljodid wurde 2,4 g Magnesium hinzugegeben. Es trat heftige Reaktion ein. Bald jedoch ließ dieselbe nach und 0,9 g Magnesium blieben ungelöst zurück. Unter der ätherischen Lösung hatte sich eine farblose, ölige Flüssigkeit abgeschieden. Bei Zugabe der berechneten Menge,

11 g, Benzylidenanilin trat wieder Lösung der Flüssigkeit ein. Das Anlagerungsprodukt wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt. Es schied sich ein fester Körper ab, der bei Wasserbadwärme in ein Öl überging. Zugleich trat starker Geruch nach Benzaldehyd auf, der auf die Spaltung von viel unverändertem Benzylidenanilin schließen ließ. Nach dem Zufügen von Alkali wurde die Base mit Äther aufgenommen und mit alkoholischer Salzsäure als Chlorhydrat gefällt.

Die so erhaltenen 7 g Chlorhydrat wurden mit Natronlauge zerlegt und die Base fraktioniert. Das Öl ging bei 95—100° unter 20 mm Druck vollständig über und bestand aus reinem Anilin.

Das ätherische Filtrat wurde nach Entfernung der Säure mit Natriumbisulfit behandelt, die sich abscheidende Bisulfitverbindung mit verdünnter Schwefelsäure gespalten und der Aldehyd mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung versetzt. Der auskristallisierende Körper erwies sich durch seinen Schmelzpunkt 153—154° als Benzylidenphenylhydrazon. (Benzaldehyd.)

Zum Schluß wurde das ätherische Filtrat der Bisulfitverbindung noch fraktioniert. Bei 120—140° ging ein Öl über, das stark halogenhaltig war und hauptsächlich aus unverändertem tertiären Amyljodid bestehen dürfte. Die Menge war nur gering.

Es ist also nicht möglich vermittels der tertiären Halogenalkyle zu alkylierten Benzylanilinen zu gelangen.

**C. Diphenylanilidomethan,** (Phenylbenzylanilin).

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH - NH \cdot C_6H_5$$

Hergestellt aus Benzylidenanilin und Phenylmagnesiumbromid[1]).

Analog den übrigen Basen wurden äquimolekulare Mengen Magnesium, 2,4 g, Brombenzol, 16 g, und Benzylidenanilin, 18 g, verwendet. Die Einwirkung des Magnesiums auf das Brombenzol findet nur bei Wasserbadwärme statt. Um die Temperatur zu erhöhen, nimmt man die Lösung in möglichst wenig, 20—30 ccm, Äther vor. Es ist wesentlich die ätherische Benzylidenanilinlösung nur in kleinen Portionen und bei guter Eiskühlung zuzugeben, da andernfalls die Ausbeute bedeutend geringer ausfällt.

Die ätherische Lösung des Anlagerungsproduktes wurde auf dem Wasserbad vom Äther befreit, die zurückbleibende zähe, braune Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure zerlegt und die Flüssigkeit zur Abscheidung der Base alkalisch gemacht. Mit Vorteil verwendet man hierzu Ammoniak und fügt dann soviel Chlorammonium hinzu, daß die basischen Magnesiumsalze als komplexe Verbindungen in Lösung bleiben. Die Trennung der Ätherlösung von der wässerigen Flüssigkeit geschieht so schneller und quantitativer.

Der getrocknete ätherische Auszug ließ auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat in grünlichgelben Nadeln fallen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 24 g.

Theoretische Ausbeute: 29,5 g,

Praktische Ausbeute: 24 g, daher 81,3 % der Theorie.

Das Rohprodukt wurde mit Natronlauge in wässeriger Suspension zerlegt, die Base mit Äther aufgenommen und im

---

1) Compt. rend. 132, 1182—84 (1901).

Vakuum fraktioniert. Unter 100° ging bei 18 mm Druck etwas Anilin über, dann stieg die Temperatur rasch und bei 232—234° destillierte die Base bis auf einen kleinen Rückstand über. Die Ausbeute betrug 12 g.

Theoretische Ausbeute: 25,9 g,

Praktische Ausbeute: 12 g; daher 46,3 % der Theorie.

Das Diphenylanilidomethan stellt ein bei gewöhnlicher Temperatur zähflüssiges, gelbes Öl dar, das in Kältemischung glasig erstarrt, jedoch nicht sofort kristallisiert. Erst nach einigen Wochen beginnt es sich in zu Drusen vereinigten Nadeln abzuscheiden. Beim Lösen in wenig absolutem Alkohol und Verdunstenlassen der Lösung fällt es in farblosen, prismatischen Nadeln aus, die bei 58° schmelzen. In Äther, Alkohol, Benzol und Gasolin ist die Base leicht löslich.

Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}N \cdot HCl$, erhält man aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Äther. Es kristallisiert in langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 191°. In absolutem Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Von letzterem wird es beim Erwärmen vollkommen in seine Komponenten zerlegt.

0,2325 g Substanz gaben bei 23° und 740 mm Barometerstand 10,2 ccm Stickstoff.

$C_{19}H_{17}N \cdot HCl$:

Berechnet: 4,74 % N,

Gefunden: 4,81 % N.

Das Nitrat, $C_{19}H_{17}N \cdot HNO_3$, kann nur aus Eisessig erhalten werden. Aus der heißen Lösung scheidet es sich nach dem Zufügen von verdünnter Salpetersäure beim Erkalten in prismatischen Kristallen ab. In heißer verdünnter Salpetersäure ist die Base ebenfalls löslich, beim Erkalten wird

sie jedoch vollkommen in Base und Säure gespalten. In Alkohol ist das Nitrat ziemlich leicht löslich. Aus Eisessig läßt es sich ohne Zersetzung umkristallisieren. Schmelzpunkt 160°.

0,1778 g Substanz gaben bei 22° und 742 mm Barometerstand 13,8 ccm Stickstoff.

$C_{19}H_{17}N \cdot HNO_3$:
Berechnet: 8,69 % N,
Gefunden: 8,58 % N.

## p-Aminotriphenylmethan.

Erhalten durch Umlagerung von Diphenylanilidomethan.

Entsprechend der Angabe von C. Eberhardt[1]) wurde versucht die Umlagerung bei Wasserbadtemperatur zu erreichen. Äquimolekulare Mengen von Diphenylanilidomethan, 2,6 g, und 1 g Anilin und 1,3 g salzsaures Anilin wurden in etwas absolutem Alkohol gelöst und 12 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Der Alkohol wurde sodann abdestilliert, das Anilin aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abgetrieben und in dem ätherischen Auszug die Base als Chlorhydrat gefällt. Der Versuch lehrte, daß bei dieser Temperatur keine Umlagerung stattgefunden hatte. Die Base war sekundär und der Schmelzpunkt des Chlorhydrats, 191°, bewies, daß das Salz der unveränderten Base vorlag.

Es wurden nun mehrere Versuche bei höherer Temperatur angestellt. Das Chlorhydrat der sekundären Base wurde teils allein, teils unter Zugabe von Anilinchlorhydrat

1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1810.

im offenen Rohr auf 150—180° erhitzt. Das Ergebnis war folgendes:

Es resultierte stets eine harte, braunschwarze, stark verharzte Masse, die nach dem Zerkleinern durch mehrmaliges Auskochen mit stark verdünnter Schwefelsäure (1 Teil verdünnte Schwefelsäure und 9 Teile Wasser) etwas Sulfat des p-Aminotriphenylmethans lieferte, aus dem sich durch Lösen des Salzes in Alkohol und Einfiltrieren in kochende Natronlauge die primäre Base isolieren und aus Benzol kristallinisch erhalten ließ. Die Ausbeute war jedoch nur sehr gering. Im günstigsten Fall wurden bei 180° aus 2 g Chlorhydrat der sekundären Base 0,3 g Sulfat der primären Base erhalten; das Salz war stets durch Harz stark verunreinigt.

Bedeutend bessere Resultate konnten beim Erhitzen im geschlossenen Rohr erzielt werden. Die beste Ausbeute lieferte folgende Methode:

2 g Chlorhydrat des Diphenylanilidomethans und 1 g Anilinchlorhydrat wurden 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 210° erhitzt. Es resultierte eine braune, durchsichtige, kolophonartige Masse mit kleinen, glänzenden Kristallen. Man löste den Rohrinhalt in wenig absolutem Alkohol bei Wasserbadwärme und filtrierte die Lösung in 200 ccm stark verdünnte Schwefelsäure. Nach dem Erkalten der Lösung hatte sich das Sulfat der primären Base (eine Probe gab nach dem Diazotieren mit $\beta$-Naphtol einen roten Azofarbstoff) in ziemlich farblosen, glänzenden Blättchen abgeschieden. Das Salz war anilinfrei. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 183°. Die Ausbeute betrug 1,7°, also ca. 85%. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus angesäuertem absoluten Alkohol erhielt man weiße, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 211°. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Löst man das Sulfat in wenig Alkohol und gießt die Lösung in kochende Natronlauge, so erhält man das p-Aminotriphenylmethan als weiße, schmierige Masse, die beim Erkalten fest wird. Es löst sich leicht in Benzol und scheidet sich beim Verdunsten in großen, spießigen Kristallen ab. Nach einmaligem Umkristallisieren war die Base rein und erwies sich als vollständig identisch mit dem von Baeyer[1]) aus p-Nitrobenzaldehyd, Benzol und konzentrierter Schwefelsäure hergestellten Präparat, sowohl in seiner Kristallform, wie in seinen übrigen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei 83—84°.

### *α-β*-Diphenylanilidoäthan.

Hergestellt aus Benzylidenanilin und Benzylmagnesiumchlorid.

Zu einer Lösung von 2,4 g Magnesiumdraht in 13 g Benzylchlorid und 50 ccm Äther fügt man unter guter Eiskühlung in kleinen Portionen 18 g Benzylidenanilin, ebenfalls in absolut ätherischer Lösung, hinzu. Das Anlagerungsprodukt wird sofort auf dem Wasserbad vom Äther befreit und unter Kühlung mit Wasser zersetzt. Hierauf gibt man verdünnte Salzsäure bis zur Lösung der basischen Magnesiumverbindungen hinzu, setzt die Base mit einem Überschuß von Ammoniak unter Zugabe der genügenden Menge Chlorammonium (siehe vorher) in Freiheit und nimmt sie mit Äther auf. Die Base kann sofort aus der ätherischen Lösung durch Fraktionieren rein erhalten werden. Zweckmäßiger fällt man jedoch erst mit alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 26 g.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 1623; Ann. d. Chem. 206, 155.

Theoretische Ausbeute: 30,9 g,

Praktische Ausbeute: 26 g; daher 84,1% der Theorie.

Durch Zersetzen des Chlorhydrats mit Natronlauge erhält man die freie Base. Sie wurde der Vakuumfraktion unterworfen. Unter 100° ging zunächst bei 18 mm Druck etwas Anilin über, bei 247—248° destillierte die Base über.

Das $\alpha$-$\beta$-Diphenylanilidoäthan stellt ein dickflüssiges, zähes, schwachgelb gefärbtes Öl dar. Nach einigen Tagen beginnt es kristallinisch zu erstarren. Durch Lösen in wenig absolutem Alkohol und langsames Verdunstenlassen der Lösung gewinnt man es in farblosen, prismatischen Nadeln, die den Schmelzpunkt 56° besitzen. Die Base ist in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Die Ausbeute betrug 15 g.

Theoretische Ausbeute: 27,3 g,

Praktische Ausbeute: 15 g; daher 55% der Theorie.

0,1719 g Substanz gaben bei 18° und 756 mm Barometerstand 7,9 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{19}N$:

Berechnet: 5,13 % N,

Gefunden: 5,28 % N.

Bei Verwendung von Benzyljodid bildet sich hauptsächlich Dibenzyl[1]). Das Halogen ist zu labil, infolgedessen reagiert das Magnesium mit zwei Molekülen Alkyljodid, während die beiden Kohlenwasserstoffreste sich aneinander lagern. Es ist dies bei der Einwirkung schon daran zu erkennen, daß trotz heftiger Reaktion nur die Hälfte der berechneten Menge Magnesium in Lösung geht.

Das Nitrat, $C_{20}H_{19}N \cdot HNO_3$, erhält man durch Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure (1 + 9) bei Wasserbadwärme. Zu langes Erwärmen schadet, da sich hierdurch die Lösung durch Oxydation leicht braun färbt. Das Salz

1) Compt. rend. 132, 835.

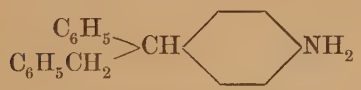
scheidet sich in zu Büscheln vereinigten, stabförmigen, farblosen Nadeln ab. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Schmelzpunkt 132°.

Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}N \cdot HCl$, kristallisiert aus stark verdünnter, wässeriger, heißer Salzsäure in feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln aus. Auch aus absolutem Alkohol läßt es sich vermittels alkoholischer Salzsäure und Äther erhalten. In Alkohol ist es leicht löslich, von Wasser wird es teilweise gespalten. Schmelzpunkt 192°.

0,2001 g Substanz gaben 0,0905 g AgCl.

$C_{20}H_{19}N \cdot HCl$:
Berechnet: 11,47 % Cl,
Gefunden: 11,19 % Cl.

## p-Amino-α-β-Triphenyläthan.



Erhalten aus α-β-Diphenylanilidoäthan durch Umlagerung.

Es wurde ebenso wie bei den früheren Umlagerungen verfahren: 2 g Chlorhydrat des α-β-Diphenylanilidoäthans und 0,8 g Anilinchlorhydrat (äquimolekulare Mengen) wurden 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200—210° erhitzt. Es resultierte eine vollständig kristallinische, hellbraune Masse, die in Wasser gelöst wurde und zur Entfernung des Anilins nach Zugabe von Natronlauge mit überhitztem Wasserdampf behandelt wurde. Zunächst ging Anilin über, aber nebenbei wurde auch ein anderes Öl übergetrieben, das kristallinisch erstarrte. Letzteres war keine Base, denn nach dem Ansäuern mit Salzsäure blieb es ungelöst und konnte auf diese Weise leicht vom Anilin getrennt werden. Aus Alkohol ließ es sich umkristallisieren.

Der Körper wurde bald als Stilben erkannt: er war stickstofffrei, hatte den Schmelzpunkt 125°, kristallisierte in monoklinen Blättchen und gab die Baeyersche Permanganatreaktion auf doppelte aliphatische Bindung. Außerdem stimmte er in seinen Löslichkeitsverhältnissen mit Stilben überein. (In Alkohol heiß leicht, kalt schwer löslich.)

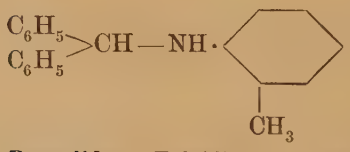
Aus der alkalischen Lösung wurde die Base mit Äther aufgenommen und blieb nach dem Verdunsten desselben als braungelbes Öl zurück. Der Siedepunkt konnte leider infolge der geringen Quantität nicht bestimmt werden.

Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}N \cdot HCl$, setzt sich nach dem Lösen der Base in Äther und Zufügen von alkoholischer Salzsäure an der Gefäßwandung in zu Drusen vereinigten Nadeln an. Es läßt sich aus angesäuertem Wasser umkristallisieren. In Wasser ist es schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 230°. Es erwies sich als reines Salz einer primären Base.

0,1695 g Substanz gaben bei 18° und 731 mm Barometerstand 7,2 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{19}N \cdot HCl$:
Berechnet: 4,52 % N,
Gefunden: 4,71 % N.

## Diphenyl-o-Toluidinomethan.



Hergestellt aus Benzyliden-o-Toluidin und Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer Lösung von 2,4 g Magnesium in 17 g Brombenzol und 50 ccm absolutem Äther fügte man 19,5 g

Benzyliden-o-Toluidin[1]), ebenfalls in wenig absolutem Äther gelöst, in kleinen Portionen unter Eiskühlung hinzu. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Verdampfen des Äthers mit kaltem Wasser zersetzt und hierauf verdünnte Salzsäure bis zur Lösung der basischen Magnesiumverbindungen hinzugegeben. Es schied sich ein braungrünes Öl ab, das auch nach Zusatz von mehr konzentrierter Salzsäure nicht als Chlorhydrat auskristallisierte, wie dies bei dem Diphenylanilidomethan beobachtet wurde. Die Flüssigkeit machte man daher mit Ammoniak alkalisch, gab die genügende Menge Chlorammonium hinzu und nahm die Base mit Äther auf. Aus der gut getrockneten ätherischen Lösung wurde das Chlorhydrat mit alkoholischer Salzsäure gefällt. Es schied sich zuerst ein schwachbraun gefärbtes Salz ab, welches abfiltriert wurde, später bei weiterem Zusatz von alkoholischer Salzsäure ein grünes Öl.

Aus dem Salz wurde durch Alkali die Base abgeschieden, mit Äther aufgenommen und fraktioniert. Unter 15 mm Druck ging bei 94° eine farblose Flüssigkeit über, die als o-Toluidin erkannt wurde (Chlorkalkprobe, Probe mit Eisenchlorid, u. s. f.).

Das grüne Öl trennte man im Scheidetrichter von der ätherischen Flüssigkeit. Nach eintägigem Stehen war es vollständig zu einer Kristallmasse erstarrt. Aus der ätherischen Flüssigkeit schied sich beim Stehen noch etwas Chlorhydrat in schönen Nadeln ab. Nach dem Behandeln mit Natronlauge in wässeriger Suspension wurde die Base mit Äther aufgenommen und fraktioniert. Unter 12 mm Druck ging zwischen 228 und 234° ein hellgelbes Öl über, das nach eintägigem Stehen zu kristallisieren begann.

Das Diphenyl-o-Toluidinomethan läßt sich leicht aus

1) Etard. Bull. Soc. Chim. 39, 530.

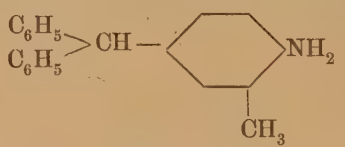
absolutem Alkohol umkristallisieren. Es scheidet sich in wasserhellen, prismatischen Säulen ab. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 84°.

0,2165 g Substanz lieferten bei 18° und 742 mm Barometerstand 10,1 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{19}N$:
Berechnet: 5,13 % N,
Gefunden: 5,26 % N.

Löst man die Base in sehr wenig Alkohol, fügt einige Tropfen alkoholischer Salzsäure und sodann Äther hinzu, so bleibt die Flüsigkeit zunächst klar. Nach einigem Stehen kristallisiert das Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}N \cdot HCl$, in farblosen, zu Büscheln vereinigten, derben Nadeln aus. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich. Schmelzpunkt 142°.

## p-Amino-m-Tolyldiphenylmethan.



Erhalten aus Diphenyl-o-Toluidinomethan durch Umlagerung.

Erhitzt man 2 g Chlorhydrat des Diphenyl-o-Toluidinomethans 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 180°, so verwandelt sich das Salz in eine harzige, braune Masse, die sich in kochendem Alkohol löst und beim Einfiltrieren in stark verdünnte Schwefelsäure das Sulfat des p-Amino-m-Tolyldiphenylmethans in feinen, glänzenden Nadeln abscheidet. Die Ausbeute betrug 0,7 g.

Wesentlich erhöhen kann man die Ausbeute dadurch, daß man äquimolekulare Mengen des Chlorhydrats der sekundären Base, also 2 g, und 1,1 g o-Toluidinchlorhydrat im geschlossenen Rohr auf eine etwas höhere Temperatur,

am besten 210—220° erhitzt. Die harzige, braune Masse kann man leicht in Wasser (160 ccm) unter Zugabe von etwas Salzsäure lösen und hieraus mit verdünnter Schwefelsäure (40 ccm) das Sulfat fällen. Die Lösung trübt sich momentan milchig und scheidet beim Erkalten das Sulfat kristallinisch ab. Es ist nicht erforderlich das o-Toluidin vorher mit Wasserdämpfen abzutreiben, da es ein leicht lösliches Sulfat bildet, während das Sulfat der umlagerten Base in Wasser nur sehr schwer löslich ist. Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute an Sulfat betrug 1,7 g.

Theoretische Ausbeute: 2,08 g,

Praktische Ausbeute: 1,7 g; daher 81,7 % der Theorie.

Das Sulfat, $(C_{20}H_{19}N)_2 \cdot H_2SO_4$, ist zunächst noch schwachbraun gefärbt. Aus angesäuertem Wasser, besser aus absolutem Alkohol unter Zugabe einiger Tropfen alkoholischer Schwefelsäure läßt es sich umkristallisieren. Es stellt feine, weiße, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 151° schmelzen. In Alkohol ist es ziemlich leicht, im Wasser nur sehr schwer löslich.

0,2393 g Substanz lieferten 0,0834 g $BaSO_4$.

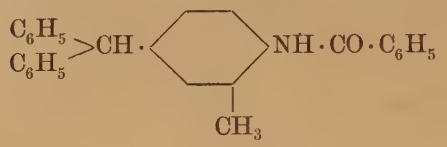
$(C_{20}H_{19}N)_2 \cdot H_2SO_4$:

Berechnet: 15,21 % $H_2SO_4$,

Gefunden: 14,66 % $H_2SO_4$.

Löst man das Sulfat in Wasser und fügt Natronlauge hinzu, so erhält man das p-Amino-m-Tolyldiphenylmethan als dickes, gelbes Öl, das jedoch nicht kristallinisch erhalten wurde. Auch mit Benzol lieferte es keine kristallisierende Verbindung. Der geringen zur Verfügung stehenden Menge wegen konnte der Siedepunkt nicht bestimmt werden. Die Base ist primär, läßt sich diazotieren und liefert mit alkalischer $\beta$-Naphtollösung einen roten Azofarbstoff.

### Benzoyl-p-Amino-m-Tolyldiphenylmethan.

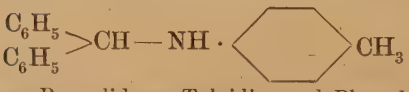


Suspendiert man ca. 1 g feinzerriebenes Sulfat des p-Amino-m-Tolyldiphenylmethans in wenig Wasser, fügt einige Tropfen Natronlauge und Benzoylchlorid hinzu, so scheidet sich beim Schütteln bald eine graue, feste Masse ab. Man filtriert dieselbe ab und löst sie heiß in wenig absolutem Alkohol. Nach einigem Stehen kristallisiert die Benzoylverbindung in farblosen, prismatischen Nadeln aus, die bei 187° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther.

0,1764 g Substanz gaben bei 18° und 727 mm Barometerstand 6,3 ccm Stickstoff.

$C_{27}H_{23}ON$:
Berechnet: 3,71 % N,
Gefunden: 3,94 % N.

### Diphenyl-p-Toluidinomethan.



Hergestellt aus Benzyliden-p-Toluidin und Phenylmagnesiumbromid.

Nach der bekannten Herstellungsweise wurden 2,4 g Magnesium in 16 g Brombenzol und 50 ccm absolutem Äther gelöst und eine ätherische Lösung von 19,5 g Benzyliden-p-Toluidin[1]) hinzugegeben. Nach dem Abdestillieren des

1) Schiff, Ann. 140, 96.

Äthers zersetzte man das Reaktionsprodukt mit Wasser und säuerte mit Salzsäure an. Es schied sich zuerst ein braungrünes Öl ab; bei Zusatz von mehr konzentrierter Salzsäure erstarrte das Öl zu einer festen, in der Flüssigkeit schwimmenden Masse; dieselbe wurde abfiltriert, die Base hieraus mit Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Um die unveränderte Benzylidenverbindung von der Base zu trennen, fällt man vorteilhaft aus der getrockneten ätherischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat. Dieses wird abermals mit Natronlauge zerlegt und die sich abscheidende Base im Vakuum fraktioniert. Sie ging unter 15 mm Druck bei 237—238° über. Es wurden 11 g Base erhalten.

Theoretische Ausbeute: 27 g,

Praktische Ausbeute: 11 g; daher 40,8 % der Theorie.

Das Diphenyl-p-Toluidinomethan stellt ein gelbes, dickes, zähflüssiges Öl dar, das schon nach kurzem Stehen zu kristallisieren beginnt. Es läßt sich leicht aus Gasolin, verdünntem Alkohol oder absolutem Alkohol umkristallisieren. Aus absolutem Alkohol scheidet es sich besonders schön beim langsamen Verdunsten der Lösung in farblosen, glasglänzenden, prismatischen Kristallen ab, aus verdünntem Alkohol fallen wetzsteinförmige Gebilde aus. Es ist leicht löslich in Äther, Benzol, Gasolin, weniger leicht in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 91°.

0,2091 g Substanz gaben 0,6730 g $CO_2$ und 0,1345 g $H_2O$.

0,2266 g Substanz gaben bei 20° und 726 mm Barometerstand 10,8 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{19}N$:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Berechnet: | 87,91 % C, | 6,96 % H, | 5,13 % N, |
| Gefunden: | 87,78 % C, | 7,21 % H, | 5,20 % N. |

Das Chlorhydrat der Base, $C_{20}H_{19}N \cdot HCl$, gewinnt man aus der salzsauren alkoholischen Lösung der Base auf Zu-

satz von Äther in feinen, weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 196°. Das Salz ist schwer löslich in absolutem Alkohol.

## Erhitzen des Diphenyl-p-Toluidinomethans auf höhere Temperatur.

Um festzustellen, ob die Umlagerung der p-substituierten, sekundären Basen auch nach o-Stellung hin möglich sei, wurden 2,6 g Chlorhydrat des Diphenyl-p-Toluidinomethans, wie bei den vorhergehenden Umlagerungen, 6 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200—210° erhitzt. Hierauf wurde die braune, feste Masse in wenig heißem absoluten Alkohol gelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schied sich ein kristallinischer Körper ab, der nach dem Umkristallisieren aus Alkohol durch seinen Schmelzpunkt 196° unverändertes Chlorhydrat vermuten ließ; in der Tat lag das Salz einer sekundären Base vor.

Zur Wiedergewinnung des Chlorhydrats der sekundären Base versetzte man die alkoholische Lösung mit absolutem Äther und filtrierte das sich abscheidende Salz ab. Im ganzen wurden 1,9 g zurückerhalten.

Die ätherische Lösung wurde sodann verdampft und der Rückstand mit wenig Benzol aufgenommen. Beim Verdunsten des Benzols blieb ein braunes, dickes, schmieriges Öl zurück, aus dem sich weder ein Sulfat noch ein anderes Salz isolieren ließ. Das Öl wurde mit Salzsäure ausgekocht, nach dem Erkalten der Lösung in Eismischung diazotiert und die diazotierte Lösung tropfenweise in eine alkalische $\beta$-Naphtollösung eingetragen. Es trat keine Färbung ein, es war somit keine primäre Base vorhanden.

Die p-substituierten sekundären Basen zeigen also nicht die Tendenz nach ortho-Stellung hin umzulagern.

## Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf m-Nitrobenzylidenanilin.

Zu einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid gab man die äquimolekulare Menge m-Nitrobenzylidenanilin in wenig absolutem Äther gelöst in kleinen Portionen hinzu. Bei jedesmaligem Zufügen trat trotz guter Kühlung eine heftige Reaktion ein. Unter starkem Aufschäumen färbte sich die Flüssigkeit rotbraun. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine dunkelbraune, feste Masse zurück. Mit Wasser trat nur langsam Zersetzung ein. Es wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und, da der Rückstand fest zusammengeballt blieb, die Flüssigkeit nach dem Alkalischmachen mit Chloroform extrahiert. Der Chloroformlösung entzog man hierauf den basischen Anteil durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure, ebenso der festen Masse durch Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbad. Nach Zugabe von Natronlauge zu der sauern Lösung schied sich ein Öl ab, das mit Äther isoliert wurde. Es war jedoch nicht möglich irgendwelche Salze hieraus zu erhalten.

Es muß angenommen werden, daß die organische Magnesiumverbindung bei Vorhandensein von Nitrogruppen nur mit diesen reagiert. Dies wird auch dadurch bestätigt, daß selbst bei Anwendung von drei Molekülen Organomagnesiumverbindung auf ein Mol. Schiffsche Base ebenfalls das braune Öl gebildet wird, aus dem sich keine Salze isolieren lassen.

Ein weiterer Beweis hierfür beruht darauf, daß sowohl o- wie p-Nitrobenzylchlorid auf Magnesium nicht einwirken. Es tritt zwar zuerst Reaktion ein, wie an der Trübung der ätherischen Lösung zu bemerken ist, sofort bedeckt sich jedoch das Magnesium mit einer gelben, schmierigen Masse, die jede weitere Einwirkung unmöglich macht. Wird die

Reaktion mit Jodmethyl eingeleitet, so scheidet sich ebenfalls bei Zugabe des ersten Tropfens der ätherischen Nitrobenzylchloridlösung dieser Überzug auf dem Magnesium ab. Die gebildete organische Magnesiumverbindung tritt sofort mit der Nitrogruppe in Reaktion.

### α-4-Isopropylphenyl-α-Anilidoäthan.

Hergestellt aus Cuminalanilin und Methylmagnesiumjodid.

Man löst 1,2 g Magnesium in 7,5 g Jodmethyl und 50 ccm Äther und fügt unter Eiskühlung eine ätherische Lösung von 10 g Cuminalanilin[1]) in 20 ccm Äther hinzu. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird die rückständige, braune Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt, (fügt man einen Überschuß von konzentrierter Salzsäure hinzu, so scheidet sich das Chlorhydrat der Base fest ab), Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion und die genügende Menge Chlorammonium hinzugegeben und die Base mit Äther aufgenommen. In dem getrockneten ätherischen Auszug fällt man das Chlorhydrat mit alkoholischer Salzsäure. Es scheidet sich als gelbgrünes Salz ab, das sich bei längerem Liegen an der Luft tiefdunkelgrün färbt. Die Ausbeute betrug 9 g.

Theoretische Ausbeute: 12,3 g,

Praktische Ausbeute: 9 g; daher 73,2 % der Theorie.

Aus dem fein zerriebenen Chlorhydrat gewinnt man durch Zusatz von Alkali die freie Base, die mit Äther aufgenommen und im Vakuum fraktioniert wird. Bei 15 mm Druck ging unter 100° etwas Anilin über, dann bei 200°

1) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2615 Anm.

konstant ein fast farbloses und geruchloses Öl. Es wurden 5 g Base erhalten.

Theoretische Ausbeute: 10,7 g,

Praktische Ausbeute: 5 g; daher 46,7 % der Theorie.

Das α-Isopropylphenyl-α-Anilidoäthan beginnt nach kurzem Stehen zu kristallisieren. Impft man das Öl mit einem kleinen Kristall, so erstarrt es momentan zu einer festen Masse. Die Base läßt sich leicht aus Alkohol umkristallisieren. Sie bildet farblose, glasglänzende, bis zentimeterlange Nadeln, die bei 59° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich.

0,2319 g Substanz gaben bei 20° und 738 mm Barometerstand 12,9 ccm Stickstoff.

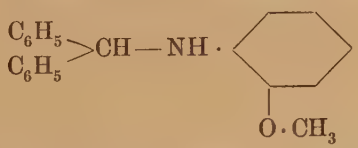
$C_{17}H_{21}N$:

Berechnet: 5,86 % N,

Gefunden: 6,17 % N.

Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}N \cdot HCl$, scheidet aus Alkohol-Äther in derben, glänzenden, prismatischen Nadeln aus. In Alkohol ist es sehr leicht, in Wasser leicht löslich; durch konzentrierte Salzsäure wird es aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Schmelzpunkt 177°.

## Diphenyl-o-Anisidinomethan.



Hergestellt aus Benzyliden-o-Anisidin und Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer Lösung von 18,1 g Phenylmagnesiumbromid in 50 ccm absolutem Äther fügt man 15 g Benzyliden-o-Anisidin in Benzollösung hinzu. (Da die Benzylidenverbindung in Äther nur sehr schwer löslich ist, verwendet man in

diesem Fall durch Natrium getrocknetes Benzol). Es ist zur Erzielung einer guten Ausbeute erforderlich, die Benzylidenlösung nur in kleinen Portionen unter guter Eiskühlung hinzuzugeben. Die Flüssigkeit wird wie üblich weiter behandelt und zunächst auf Chlorhydrat verarbeitet. Aus dem Salz gewinnt man durch Alkali die Base. Bei der Fraktion im Vakuum ging unter 15 mm Druck bei 110—112° etwas o-Anisidin über (identifiziert durch seine Benzylidenverbindung), dann stieg die Temperatur rasch und bei 244—245° destillierte die gewünschte Base über. Es wurden 10 g hiervon erhalten.

Theoretische Ausbeute: 20,5 g,

Praktische Ausbeute: 10 g; daher 48,8 % der Theorie.

Das Diphenyl-o-Anisidinomethan stellt ein dickflüssiges, gelbes Öl dar, das nach einigen Stunden zu kristallisieren beginnt. Man erhält es aus absolutem Alkohol in wasserhellen, glasglänzenden, flachen Stäbchen. Die Base ist leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther, weniger leicht in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 92°.

0,2044 g Substanz lieferten bei 19° und 743 mm Barometerstand 8,8 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{19}O\,N$:

Berechnet: 4,84 % N,

Gefunden: 4,84 % N.

Aus der ätherischen Lösung der Base erhält man auf vorsichtigen Zusatz von alkoholischer Salzsäure das Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}ON \cdot HCl$, in schönen prismatischen Kristallen. Die Base in absolutem Alkohol zu lösen ist nicht tunlich, da das Chlorhydrat in Alkohol sehr leicht löslich ist.

Schmelzpunkt 162°.

## Diphenyl-p-Anisidinomethan.

Hergestellt aus Benzyliden-p-Anisidin und Phenylmagnesiumbromid.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung von 18,1 g Phenylmagnesiumbromid 15 g Benzyliden-p-Anisidin, ebenfalls in ätherischer Lösung, in kleinen Portionen unter Eiskühlung hinzu, so bildet sich das Additionsprodukt, welches nach dem Zersetzen mit Wasser das Diphenyl-p-Anisidinomethan ölig abscheidet. Man fällt zunächst das Chlorhydrat aus Alkohol-Äther und gewinnt hieraus durch Alkali die freie Base, die man in bekannter Weise durch Fraktionieren in vacuo reinigt. Unter 12 mm Druck ging bei 125° etwas p-Anisidin über, das sofort im Fraktionsrohr erstarrte und des öftern unter Unterbrechung der Destillation entfernt werden mußte. Es ließ sich durch seinen Schmelzpunkt 55,5—56,5° leicht identifizieren. Später ging die erwartete Base zwischen 252—255° über. Die Ausbeute betrug 10,25 g.

Theoretische Ausbeute: 20,5 g,

Praktische Ausbeute: 10,25 g; daher 50% der Theorie.

Das Diphenyl-p-Anisidinomethan stellt destilliert ein zähes, hellgelbes Öl dar, das aus Alkohol, sowie aus Gasolin in derben, zu Büscheln verwachsenen Nadeln auskristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren war die Base vollständig farblos. Sie ist in heißem Alkohol leicht löslich, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, schwer löslich in Gasolin. In Äther und Benzol ist sie ebenfalls leicht löslich. Schmelzpunkt 81°.

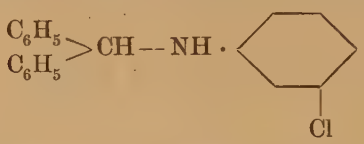
0,2477 g Substanz gaben bei 18° und 728 mm Barometerstand 11,2 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{19}ON$:
Berechnet: 4,84 % N,
Gefunden: 4,99 % N.

Das Chlorhydrat, $C_{20}H_{19}ON \cdot HCl$, erhält man am besten durch Lösen der Base in möglichst wenig absolutem Alkohol und Versetzen der Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure und Äther bis zur Trübung. Es kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 187°.

Das Nitrat kristallisiert ebenfalls in Nadeln, die bei 153° schmelzen.

## Diphenyl-m-Chloranilidomethan.




Hergestellt aus Benzyliden-m-Chloranilin und Phenylmagnesiumbromid.

1,2 g Magnesium löste man in 8 g Brombenzol und 20 ccm Äther und gab unter Eiskühlung eine ätherische Lösung von 10 g Benzyliden-m-Chloranilin[1]) in kleinen Portionen hinzu. Das Additionsprodukt wurde in der üblichen Weise zersetzt, die Base als Chlorhydrat gefällt, dieses wiederum mit Natronlauge zerlegt und das sich abscheidende Öl im Vakuum fraktioniert. Die Base ging unter 20 mm Druck bei 282—284° über.

Das destillierte Diphenyl-m-Chloranilidomethan stellt ein hellgelbes, zähflüssiges Öl dar, das nach kurzem Stehen zu kristallisieren beginnt. Aus absolutem Alkohol erhält man es in prismatischen Nadeln. In Äther, Chloroform und

1) Lachowitz, Monatsh. f. Chem. 9, 697.

Benzol ist die Base leicht löslich, in Alkohol und Gasolin nur in der Wärme leicht, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer. Schmelzpunkt 74 °.

0,2200 g Substanz gaben bei 18° und 739 mm Barometerstand 9,5 ccm Stickstoff.

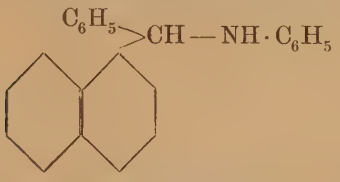
$C_{19}H_{16}NCl$:

Berechnet: 4,77 % N,

Gefunden: 4,85 % N.

Das Chlorhydrat, $C_{19}H_{16}ClN \cdot HCl$, gewinnt man aus Alkohol-Äther in derben Nadeln. In Alkohol ist es sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 171 °.

## Phenyl-α-Naphtylanilidomethan.



Hergestellt aus Benzylidenanilin und α-Naphtylmagnesiumbromid.

Man löst 2,4 g Magnesium in 20 g α-Bromnaphtalin und 30 ccm Äther. Die Reaktion wird am besten durch einige Tropfen Jodmethyl eingeleitet. Zu dieser Lösung fügt man unter Eiskühlung eine solche von 18 g Benzylidenanilin in wenig absolutem Äther. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine harte, braungelbe, feste Masse, die von Wasser nur sehr langsam zu einer dicken Flüssigkeit zersetzt wird. Man fügt verdünnte Salzsäure zur Lösung der basischen Magnesiumverbindungen hinzu, versetzt die Flüssigkeit hierauf mit Ammoniak und Chlorammonium und nimmt die Base mit Äther auf. Aus der getrockneten ätherischen Lösung fällt man das Chlorhydrat. Es scheidet sich

auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure als grünlichgrauer Niederschlag ab. Man erhielt 28 g Salz.

Theoretische Ausbeute: 34,5 g,

Praktische Ausbeute: 28 g; daher 81,1% der Theorie.

Das Chlorhydrat wurde mit Alkali zersetzt, die Base mit Äther aufgenommen und fraktioniert. Unter 15 mm Druck ging bei 272° ein dickes, gelbes Öl über. Gleichzeitig färbte sich jedoch der Kolbeninhalt schwarz und der Hauptanteil zersetzte sich unter Dampfbildung.

Bei einem wiederholten Versuch wurde das Chlorhydrat in Wasser suspendiert, Natronlauge hinzugefügt und das Anilin mit Wasserdampf abgetrieben. Die sekundäre Base blieb als dickes, braunes Öl zurück, das beim Erkalten sofort erstarrte. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 18 g.

Theoretische Ausbeute: 30,9 g,

Praktische Ausbeute: 18 g; daher 58,2% der Theorie.

Das Phenyl-α-Naphtylanilidomethan scheidet sich aus Benzol-Petroläther bei langsamem Verdunsten der Lösung. als fast farblose Kristallkruste an der Gefäßwandung ab Es kristallisiert in mikroskopisch kleinen Rhomboedern vom Schmelzpunkt 112°. Im Benzol, Äther, Chloroform ist die Base leicht löslich, in Alkohol und Gasolin nur schwer löslich.

0,1251 g Substanz gaben bei 20° und 730 mm Barometerstand 5,4 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{19}N$:

Berechnet: 4,53% N,

Gefunden: 4,74% N.

Das Chlorhyrdat, $C_{23}H_{19}N \cdot HCl$, erhält man am besten durch Lösen der Base in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und absolutem Äther und Zufügen von alkoholischer Salzsäure. Die Flüssigkeit färbt sich grün und scheidet bald das Salz fast quantitativ in schönen, farblosen Blättchen

ab. Durch Nachwaschen mit Äther kann man es von der Mutterlauge befreien. Es ist in Alkohol, sowie in Eisessig sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 186°.

0,2401 g Substanz lieferten bei 18 g und 739 mm Barometerstand 8,9 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{19}N \cdot HCl$:
Berechnet: 4,05 % N,
Gefunden: 4,16 % N.

## Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzylidenphenylhydrazon.

Zu einer Lösung von 8,32 Methylmagnesiumjodid in absolut trockenem Äther fügte man 5 g Benzylidenphenylhydrazon[1]) ($^1/_2$ Mol.) in Benzollösung in kleinen Portionen unter Eiskühlung hinzu. Die Flüssigkeit nahm eine tiefrote Färbung an und ließ nach dem Abdestillieren der Solventien eine rotbraune, zähflüssige Masse zurück. Dieselbe wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure zersetzt. Es schied sich ein fester, gelber Körper ab, der nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 152° zeigte und sich als unverändertes Hydrazon erwies.

Gleichzeitig hatte das saure Filtrat in hohem Grad den Geruch nach Acetophenon angenommen. Die Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert und das Öl nach dem Verdampfen des Äthers fraktioniert. Es ging bei 195—205° über und bestand in der Tat aus Acetophenon: 5 Tropfen gaben mit 5 Tropfen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung beim Stehen ein Hydrazon, das durch seinen Schmelzpunkt 105°, seine Kristallform und seine übrigen Eigenschaften als das Hydrazon des Acetophenons[2]) identifiziert wurde. In der

1) Ann. d. Chem. 190, 134.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 662.

wässerigen Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von Ammoniak und Chlorammonium eine Base ab, die mit Äther aufgenommen und fraktioniert wurde. Sie destillierte bei 181—185° über und bestand aus Anilin.

Nimmt man die Zersetzung des Anlagerungsproduktes bei Wasserbadtemperatur mit Wasser und konzentrierter Salzsäure vor, so tritt der Geruch von Acetophenon noch stärker auf. Es bleibt nur wenig unverändertes Hydrazon als feste Masse zurück und man erhält aus 5 g Benzylidenphenylhydrazon 1,5 g Acetophenon. Das Keton wurde nochmals fraktioniert und zeigte den Siedepunkt 200°.

Wird dagegen das Anlagerungsprodukt nur mit Wasser in der Kälte zersetzt, so macht sich zwar auch der Geruch nach Acetophenon bemerkbar, man erhält aber nach dem Ausschütteln mit Äther durch partielles Eindampfen der ätherischen Lösung ziemlich alles Hydrazon unverändert zurück.

## Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzylidenmethylphenylhydrazon.

Analog dem vorhergehenden Versuch wurden 8,32 g Methylmagnesiumjodid und 5 g ($^1/_2$ Mol.) Benzylidenmethylphenylhydrazon angewendet. Das Reaktionsprodukt wurde unter Kühlung mit Eiswasser zersetzt. Es trat eine heftige Reaktion ein. Beim Zufügen von verdünnter Salzsäure schied sich ein fester Körper ab, der nach dem Umkristallisieren durch seinen Schmelzpunkt 106° als unverändertes Hydrazon erkannt wurde. Die Menge betrug 4 g.

Nach 24stündigem Stehen hatte die saure Flüssigkeit wiederum den Geruch nach Acetophenon angenommen. Das Keton wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, konnte jedoch der geringen Menge wegen nicht näher identifiziert werden.

Die saure Flüssigkeit versetzte man mit Natronlauge

und behandelte sie abermals mit Wasserdampf. Es ging eine Base über, die den typischen Geruch des Dimethylanilins zeigte. Das Öl wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und alkoholische Salzsäure hinzugefügt. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich ein Teil ölig abgeschieden, ein anderer war in feinen Nadeln auskristallisiert. Der geringen Menge wegen konnten diese Produkte nicht näher untersucht werden.

## Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Azobenzol.

An die vorigen Versuche anschließend ließ ich 8,32 g Methylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung auf 4,5 g Azobenzol ($^1/_2$ Mol.) einwirken. Es resultierte eine rotbraune Flüssigkeit, die beim Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbad plötzlich vollständige Zersetzung erlitt.

Bei einem nochmaligen Versuch wurde der Äther nicht vollständig entfernt, um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen, und die Zersetzung mit Eiswasser vorgenommen. Es schieden sich 4 g einer festen, braunroten Masse ab, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol durch ihren Schmelzpunkt 68° als unverändertes Azobenzol identifiziert wurden.

Eine Anlagerung hatte also nicht stattgefunden.

Vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Dr. Otto Fischer zu Erlangen auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. M. Busch ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen hochverehrten Herren Lehrern, insbesondere Herrn Professor Dr. Max Busch für die überaus liebenswürdige Unterstützung durch Rat und Tat bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir stets in so hohem Maße bewiesene Wohlwollen auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.

# Lebenslauf.

Als zweiter Sohn des evangelisch-lutherischen Pfarrers Friedrich Rinck und dessen Ehefrau Alwine, geb. Güldenapfel, wurde ich, Paul Arthur Ludwig Rinck, am 10. März 1876 zu Wenigenlupnitz bei Eisenach (S.-W.-E.) geboren. Nach Besuch des Karl-Alexanders-Gymnasiums zu Eisenach widmete ich mich am 1. April 1894 mit dem Reifezeugnis für Obersekunda der Pharmazie. Am 20. März 1897 bestand ich nach dreijähriger Lehrzeit zu Arnstadt mit bestem Erfolg das pharmazeutische Vorexamen vor der Fürstlichen Prüfungskommission zu Sondershausen. Ich war sodann in Orbe, Lausanne, Hildburghausen und Lauscha tätig und bezog nach insgesamt $3^1/_2$jähriger Konditionszeit mit Beginn des Wintersemesters 1900/01 die Kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen, woselbst ich im Sommersemester 1902 die pharmazeutische Staatsprüfung mit der Note „sehr gut“ bestand. Seit dieser Zeit war ich an der gleichen Universität als Studierender der Chemie immatrikuliert und konnte nach dem Bestehen des Verbandsexamens vorliegende Arbeit ausführen, deren Thema mir von Herrn Professor Dr. Max Busch gestellt wurde.